TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

TOME QUATRIÈME.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A L'ANALYSE CHIMIQUE, A L'INDUSTRIE,

A L'AGRICULTURE

ET A L'HISTOIRE NATURELLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,

Président de la Commission des monnaies,

E. FREMY

Professeur de chimie à l'École polytechnique

et au Muséum d'histoire naturelle.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME QUATRIÈME.

PARIS

LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1855

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Parmi les corps simples dont les propriétés ont été examinées dans la première partie de cet ouvrage, quatre seulement composent presque toutes les substances végétales et animales ; ce sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Dans des cas assez rares, le soufre, le phosphore, le chlore, l'iode, le fer, et quelques autres métaux, entrent dans la constitution des matières organiques.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer la nature d'une manière évidente.

Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les êtres organisés; on doit, pour les étudier convenablement, les séparer des autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés. La partie de la chimie organique qui traite de la séparation des principes immédiats organiques a reçu le nom d'*analyse organique immédiate*.

L'analyse immédiate des matières organiques présente beaucoup plus de difficultés que l'analyse des substances minérales. Les substances organiques sont en effet éminemment mobiles et s'altèrent sous l'influence de la chaleur, des alcalis ou des acides concentrés. Dans une analyse minérale, on peut toujours, au moyen de réactifs énergiques, détruire l'individualité de l'espèce que l'on examine et en reconnaître ensuite les éléments; tandis que dans l'analyse immédiate organique, l'espèce étant une fois détruite, il est ordinairement impossible d'apprécier, d'après les résultats de l'altération, la nature du corps qui a été décomposé. Aussi, dans l'analyse organique immédiate, les réactifs neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles essentielles agissant

surtout comme dissolvants, sont-ils à peu près les seuls corps que l'on puisse employer pour isoler les principes immédiats.

On ne peut se servir d'acides ou d'alcalis que lorsqu'il s'agit de séparer des corps doués d'acidité ou d'alcalinité.

L'action de la chaleur n'est employée qu'avec les plus grandes précautions; en effet, si elle détermine quelquefois la volatilisation d'un certain nombre de principes immédiats, souvent aussi elle modifie et décompose les corps organiques.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DES CORPS ORGANIQUES.

Les modifications que les corps organiques éprouvent par l'action de quelques réactifs ont été étudiées avec le plus grand soin dans ces dernières années, et ont mis en évidence un certain nombre de caractères communs qui ont permis de créer des *séries chimiques* et de classer les substances organiques en groupes caractérisés par les dédoublements que les corps éprouvent sous l'influence des réactifs.

Ces séries chimiques servent de base à la classification que M. Gerhardt a adoptée dans l'excellent ouvrage qu'il vient de publier, auquel nous avons fait de nombreux emprunts, et que nous ne saurions trop recommander à toutes les personnes qui veulent faire une étude complète de la chimie organique, et se rendre compte des progrès que cette science a faits dans ces derniers temps.

Le *Traité de chimie organique* de M. Gerhardt a été bien précieux pour nous, puisqu'en nous présentant tous les faits qui se trouvent disséminés dans un grand nombre de recueils publiés en France et à l'étranger, il nous permettait de choisir facilement ceux qui nous paraissaient les plus importants, et sur lesquels nous voulions appeler particulièrement l'attention de nos lecteurs.

Tout en reconnaissant l'importance des séries chimiques, nous avons cru devoir conserver la classification qui a été suivie dans la première édition de cet ouvrage ; elle n'exige pour être comprise aucune connaissance préalable de chimie organique, et présente l'avantage de réunir dans les mêmes groupes des corps qui offrent entre eux de grandes analogies au point de vue de l'histoire naturelle et des applications industrielles. Cette classification ne nous empêchera pas d'appeler l'attention sur certaines séries intéressantes qui ont pour base les réactions chimiques. Et de même qu'après avoir fait l'étude des corps simples, nous avons toujours fait ressortir les analogies que ces corps présentent entre eux et dans leurs combinaisons correspondantes ; de même aussi, dans l'étude des corps organiques, nous aurons le soin de mettre en évidence les caractères généraux des séries chimiques dont l'existence nous paraît incontestable.

Les corps organiques seront étudiés dans l'ordre suivant :

Acides qui existent dans les végétaux.

Alcalis organiques.

Corps neutres — Ligneux — Amidon — Dextrine, etc. — Gommes — Sucres.

Alcools.

Huiles essentielles — Carbures d'hydrogène.

Résines.

Corps gras.

Matières colorantes.

Substances produites par l'organisation animale.

Comme les applications industrielles d'un corps sont fondées sur l'ensemble de ses propriétés, nous aurons toujours le soin de placer à la suite de l'étude chimique des différentes matières organiques leurs applications industrielles, qui ne peuvent être comprises que lorsqu'on se rappelle leurs caractères généraux.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS ORGANIQUES.

Action de la chaleur sur les substances organiques.

Toutes les matières organiques sont décomposées lorsqu'on les soumet à l'influence d'une température suffisamment élevée. Les substances qui paraissent résister le mieux à l'action de la chaleur sont elles-mêmes détruites quand on les maintient pendant longtemps à une chaleur rouge.

Lorsqu'au lieu de porter brusquement une matière organique à une température élevée, on la chauffe avec précaution, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

1° Elle distille sans altération : tels sont l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, etc.

2° Une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose : tels sont l'acide oxalique, l'indigotine, etc.

3° Elle s'altère complétement : tels sont l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps qui appartiennent à la première série, sont extraits dans une analyse organique immédiate, au moyen de la distillation; pour les isoler, on peut même exposer la substance qui les contient à une température supérieure de quelques degrés à leur point d'ébullition. Les corps de la deuxième série ne peuvent être soumis à une température plus élevée que celle à laquelle ils distillent, car alors ils s'altèrent complétement; mais on peut opérer leur distillation à une température inférieure à leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide. C'est en

chauffant certaines huiles essentielles avec de l'eau que l'on parvient à les distiller au-dessous de leur point d'ébullition, sans les altérer. On a pu également distiller dans le vide plusieurs corps gras qui sont décomposés en partie, lorsqu'on essaie de les distiller sous la pression ordinaire. (M. Chevreul.)

Nous ferons connaître ici les observations générales qui ont été faites sur l'action que la chaleur exerce sur les substances de la troisième série, c'est-à-dire sur celles qui se décomposent complétement par l'action de la chaleur.

On admet généralement qu'une substance organique est d'autant plus volatile qu'elle est plus oxygénée : ainsi les acides organiques qui contiennent à l'état anhydre 3 ou 5 équivalents d'oxygène sont généralement volatils. Mais ceux qui contiennent un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène se décomposent par l'action de la chaleur. Les corps neutres qui, comme le sucre, l'amidon, le ligneux, sont très oxygénés, se détruisent également lorsqu'on les chauffe.

Les substances organiques, décomposables par la chaleur, dégagent des matières volatiles et gazeuses et laissent un résidu de charbon.

Les matières volatiles produites par la distillation des corps organiques sont, en général, de l'eau, de l'acide acétique, des acides très variables, des corps goudronneux, de la naphtaline, des carbures d'hydrogène liquides, etc.

Les gaz sont l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, et, de plus, l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque lorsque les corps organiques sont sulfurés et azotés.

La distillation sèche d'une matière organique peut être partagée en trois périodes différentes. Dans la première période, il se forme de l'acide carbonique, de l'eau, des liquides inflammables et des acides dont les formules sont assez simples ; dans la deuxième, il se forme des corps résultant de la décomposition des produits de la première période; dans la troisième, on n'obtient que du charbon et un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz oléfiant et de gaz des marais. (M. Liebig.)

On a donné le nom générique de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action du feu sur les matières organiques.

Pendant longtemps il a été impossible d'établir une comparaison entre les corps pyrogénés et ceux qui leur ont donné naissance ; mais dans ces dernières années on a pu déterminer avec une grande précision les lois de la formation des corps pyrogénés. (Pelouze.)

Pour trouver le rapport qui lie le corps pyrogéné à celui qui l'a engendré, on s'est appliqué d'abord à opérer la distillation des corps organiques à une température aussi basse que possible, et dans des conditions telles, qu'il fût possible de déterminer cette température au moyen d'un

thermomètre, et de la prolonger à volonté, sans toutefois en augmenter l'intensité.

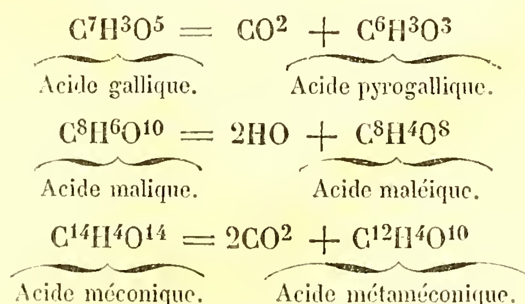
Le corps dont on veut étudier la distillation est placé dans une cornue de verre qui plonge dans un bain d'huile ou dans un bain d'alliage fusible ; un thermomètre se trouve dans le bain et en accuse la température. On chauffe avec précaution ; dès que la matière organique éprouve une modification qui est annoncée par le dégagement de la vapeur d'eau, d'un gaz, ou par la production d'une substance volatile, on maintient la température constante jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait complétement cessé. Alors on élève la température en apportant les mêmes précautions que celles que nous venons d'indiquer, et quelquefois on voit apparaître un second phénomène qui est caractérisé par la production d'un nouveau corps pyrogéné.

Ce mode de distillation ménagée a permis de reconnaître des dédoublements qu'il aurait été impossible d'apprécier avec netteté, si l'on eût distillé le corps organique à feu nu, comme on le faisait autrefois.

En examinant l'action de la chaleur sur un grand nombre d'acides organiques, on a constaté l'existence d'un rapport très simple entre l'acide pyrogéné et celui qui lui a donné naissance. Ce phénomène, formulé d'une manière générale pour tous les acides organiques, constitue la loi de formation des acides pyrogénés, que l'on exprime de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique ou par l'un ou l'autre de ces deux corps ; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs.

Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente :



$$\underbrace{C^7H^3O^5}_{\text{Acide gallique.}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^3O^3}_{\text{Acide pyrogallique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = 2HO + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide maléique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide métaméconique.}}$$

Ces distillations présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se transforme entièrement en un acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique. (Pelouze.)

En s'appuyant sur les observations précédentes, on a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases

telles que la chaux ou la baryte, qui fixent l'acide carbonique et l'eau. C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très complexes, produisent au contraire des corps pyrogénés présentant une composition simple, lorsqu'on les distille avec de la chaux. (Fremy.)

Les substances organiques qui se volatilisent sans altération sont décomposées par la chaleur, lorsqu'on les réduit en vapeurs et qu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge : c'est ainsi qu'on a obtenu des carbures d'hydrogène très volatils en faisant passer des vapeurs d'essence de térébenthine ou d'essence de lavande dans des tubes de porcelaine fortement chauffés. (Gay-Lussac et Larivière.)

On peut également désoxygéner certains corps organiques en faisant passer les vapeurs de ces corps sur du fer chauffé au rouge. (M. F. d'Arcet.)

Certains corps organiques éprouvent, lorsqu'on les chauffe, des modifications isomériques. Les carbures d'hydrogène liquides se changent en carbures d'hydrogène gazeux lorsqu'ils traversent des cylindres métalliques chauffés au rouge. La benzoïne se transforme en une substance isomérique, l'huile d'amande amère, lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube de porcelaine porté au rouge naissant. (M. Liebig.)

Action de l'oxygène sur les substances organiques.

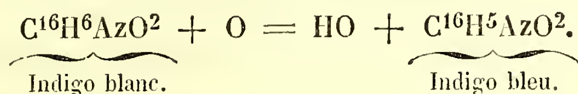
Les corps organiques solides formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'on les soumet, après les avoir complétement desséchés, à l'influence de l'oxygène ou de l'air atmosphérique et que l'on opère à la température ordinaire; mais si on les chauffe avec un excès d'oxygène, ils se transforment en eau et en acide carbonique.

L'oxygène agit, même à la température ordinaire, sur un grand nombre de corps organiques sous l'influence de l'humidité, et les modifie alors profondément en leur faisant éprouver une sorte de combustion lente qui a été nommée *érémacausie*. (M. Liebig.)

Les substances qui sont brûlées lentement par l'oxygène sont principalement les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps azotés qui font partie de l'organisation animale, tels que la fibrine, l'albumine, la caséine.

Ces combustions lentes ont lieu principalement sous l'influence de certains corps azotés qui sont eux-mêmes en état de décomposition, et que l'on nomme *ferments* : il arrive même que des corps qui, tels que l'alcool et la cellulose, se conservent indéfiniment au contact de l'air, lorsqu'ils sont purs, absorbent l'oxygène de l'air quand on les met en présence des ferments : ainsi l'alcool se change en acide acétique, et la cellulose se transforme en *humus* ou en *acide ulmique*.

Lorsque des substances organiques absorbent l'oxygène de l'air, il arrive quelquefois que l'oxygène s'ajoute simplement à la molécule organique sans former d'eau ou d'acide carbonique ; mais souvent l'oxygène absorbé par la substance produit de l'eau avec une partie de l'hydrogène contenu dans le corps organique. C'est ce phénomène que l'on observe dans la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu ; cette réaction est exprimée par la formule suivante :



$$\underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = HO + \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}}$$

L'oxygène agissant à la température ordinaire sur les corps organiques peut donner naissance à un dégagement d'acide carbonique. Les huiles siccatives introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène se résinifient à la longue et transforment ce gaz en acide carbonique. (De Saussure.)

La fibrine peut aussi changer lentement l'oxygène en acide carbonique et s'altérer complétement. (M. Scheerer.)

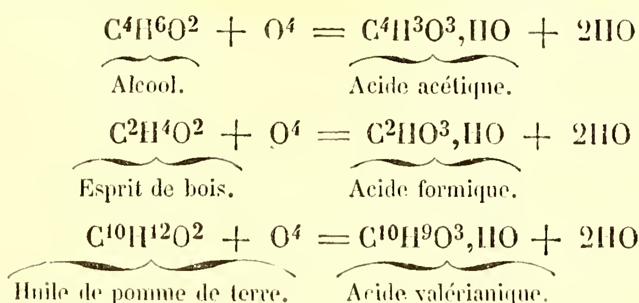
Le ligneux que l'on abandonne à l'air se change, sous l'influence de l'humidité, en humus et transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique.

Les combustions de cette espèce sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses; le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxygène et donnent naissance à des composés bruns. (M. Chevreul.)

Il existe un certain nombre de corps qui s'opposent, par leur présence, à la combustion lente des matières organiques: tels sont les huiles empyreumatiques, la créosote, les sels mercuriels, l'acétate de fer, etc.

Plusieurs substances poreuses facilitent, par leur présence, la combustion lente des corps organiques : ces substances sont l'éponge de platine, le noir de platine, la pierre ponce, le charbon de bois, etc.

M. Edmond Davy reconnut le premier cette propriété dans l'éponge de platine; elle fut étendue, plus tard, par M. Dœbereiner, au *noir de platine*, qui agit souvent d'une manière plus rapide que la mousse de platine. Sous l'influence du noir de platine et en présence de l'oxygène, l'alcool se transforme en acide acétique, l'esprit de bois en acide formique, et l'huile de pomme de terre en acide valérianique :



$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + O^{4} = \underbrace{C^{4}H^{3}O^{3},HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Esprit de bois.}} + O^{4} = \underbrace{C^{2}HO^{3},HO}_{\text{Acide formique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^{2}}_{\text{Huile de pomme de terre.}} + O^{4} = \underbrace{C^{10}H^{9}O^{3},HO}_{\text{Acide valérianique.}} + 2HO$$

On peut opérer, en présence de la mousse de platine, des combustions à des températures beaucoup plus basses que celles qu'on est obligé d'employer ordinairement pour brûler ou décomposer les corps organiques. Ainsi, à 160° les acides tartrique et paratartrique, le sucre, se décomposent et dégagent déjà de l'eau et de l'acide carbonique ; le beurre, l'huile d'olive, l'acide stéarique, la cire, brûlent vers 100° sous l'influence du noir de platine. (MM. Millon et Reiset.)

Action des dissolvants sur les substances organiques.

Les dissolvants que l'on emploie pour extraire les principes immédiats sont, en général, l'eau, l'alcool, l'éther, et plus rarement l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, l'eau alcaline ou acide.

L'eau est employée à chaud ou à froid ; la dissolution s'opère, en général, plus facilement à chaud qu'à froid. Il arrive rarement que l'eau réagisse sur la substance que l'on se propose d'extraire. On sait cependant que le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ peut, par un contact prolongé avec l'eau, surtout avec l'eau chaude, se transformer en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

L'eau opère également la décomposition de certains sels contenant des acides organiques : c'est ainsi que le butyrate de cuivre est décomposé par l'eau bouillante en deutoxyde de cuivre et en acide butyrique ; le stéarate neutre de potasse se transforme, même à froid, en présence d'une grande quantité d'eau, en potasse et en bistéarate de potasse, etc. (M. Chevreul.)

L'alcool, l'éther, l'esprit de bois, servent principalement dans l'analyse immédiate pour isoler les corps gras, les résines, les alcalis organiques. Ces dissolutions peuvent être opérées dans des appareils ordinaires, tels que des ballons, des capsules ; mais il est souvent plus avantageux d'avoir recours à des *digesteurs* particuliers, qui sont dus à MM. Chevreul, Robiquet, Boutron, Payen.

Le digesteur de M. Chevreul permet d'opérer des dissolutions de substances organiques dans l'eau, l'alcool et l'éther, à la faveur d'une pression connue.

Le digesteur de MM. Robiquet et Boutron (pl. XLII, fig. 3), qui se compose d'une allonge bouchée et placée sur une carafe, est surtout employé pour opérer la dissolution d'un corps organique par l'alcool ou l'éther ; on peut, au moyen de cet appareil, faire passer plusieurs fois le même volume de liquide sur un corps organique.

Le digesteur de M. Payen (pl. XLII, fig. 5) sert principalement dans les opérations où l'on se propose d'employer l'éther comme dissolvant ; il permet de faire circuler à plusieurs reprises la même dose d'éther sur une substance organique que l'on veut soumettre à l'action de ce dissolvant.

Les liquides acides ou alcalins ne doivent être employés qu'avec précaution dans l'analyse immédiate, parce qu'ils peuvent déterminer l'altération rapide de certains principes immédiats : on sait, en effet, que sous l'influence d'une liqueur acide, le sucre de canne se change très rapidement en glucose ; le tannin s'altère immédiatement en présence de l'oxygène et d'une liqueur alcaline.

Cependant, lorsqu'on se propose d'isoler un acide gras, on peut employer dans l'analyse immédiate une eau alcaline.

Les liqueurs acides servent à l'extraction des alcalis organiques, qui sont en général peu solubles dans l'eau et qui se dissolvent facilement dans une eau acidulée : c'est ainsi que l'on extrait la quinine du quinquina.

Mais on peut dire d'une manière générale que, dans l'analyse organique immédiate, on doit donner la préférence à l'emploi des dissolvants neutres qui reproduisent facilement par l'évaporation les principes immédiats qu'ils ont dissous, et qui laissent les autres principes sans leur faire éprouver d'altération ; tandis que les dissolvants alcalins et acides altèrent souvent les corps qu'ils dissolvent ou avec lesquels ils se sont trouvés en contact.

PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS L'ANALYSE ORGANIQUE IMMÉDIATE.

Parmi les réactifs que l'on emploie le plus fréquemment dans l'analyse organique pour isoler les principes immédiats, on doit placer en première ligne l'acétate neutre de plomb qui sert à préparer la plupart des acides organiques.

Supposons qu'il s'agisse d'isoler l'acide malique contenu dans un fruit. On en exprime le suc, ou bien on traite le fruit par l'eau et l'on précipite la liqueur par l'acétate neutre de plomb en excès; il se forme un précipité blanc de malate de plomb. Ce précipité est jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les réactifs démontrent qu'il ne reste plus dans les eaux de lavage de traces d'acétate de plomb.

Pour retirer l'acide malique contenu dans le sel de plomb, on peut avoir recours à deux méthodes.

La première consiste à mettre le précipité en suspension dans l'eau distillée et à le traiter par l'acide sulfurique, qui forme avec l'oxyde de plomb du sulfate de plomb insoluble et qui isole l'acide malique. Dans cette décomposition, il faut s'assurer que l'on n'a pas employé d'excès d'acide sulfurique, et que cependant tout le sel de plomb a été décomposé; aussi doit-on filtrer de temps en temps la liqueur pour la soumettre à l'action des réactifs. Quand la décomposition est opérée, la dissolution ne doit précipiter ni par l'acide sulfhydrique, ni par le chlorure de baryum acidulé par l'acide azotique. On reconnaît, du reste, assez facilement le moment où le sel de plomb est entièrement décomposé par l'acide sulfurique; car alors le précipité, qui était encore floconneux et restait en suspension dans la liqueur, devient tout à coup très lourd et se dépose rapidement.

Dans la seconde méthode, le sel de plomb à décomposer est encore mis en suspension dans l'eau distillée: on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui forme du sulfure de plomb insoluble, et met en liberté l'acide malique, qui reste en dissolution dans l'eau; on sépare le sulfure de plomb par la filtration. Dans cette opération, il est indispensable d'employer un excès d'acide sulfhydrique, sinon une partie du sel de plomb non décomposé se dissoudrait dans l'acide organique déjà isolé et formerait un malate acide soluble qui resterait mélangé avec l'acide malique.

Pour reconnaître le moment où tout le sel de plomb est décomposé par l'acide sulfhydrique, on agite de temps en temps le flacon dans lequel le sel de plomb a été introduit, en fermant son orifice avec la main;

tant qu'il reste du sel de plomb à décomposer, il se produit dans l'intérieur du flacon un vide qui est dû à l'absorption de l'acide sulfhydrique par le sel de plomb; lorsqu'au contraire le sel de plomb est décomposé et que l'acide sulfhydrique se trouve en excès, en agitant le flacon, la main est repoussée par l'acide sulfhydrique qui était dissous dans le liquide et qui se dégage au moment de l'agitation.

Lorsqu'on emploie l'acétate neutre de plomb pour isoler un acide organique, il se présente ordinairement une circonstance qui peut, dans quelques cas, induire en erreur un chimiste peu exercé.

Le suc des végétaux contient presque toujours en dissolution une certaine quantité de chaux; lorsqu'on le traite par l'acétate de plomb, il se précipite un sel de plomb qui entraîne à l'état de sel double une partie de la chaux qui se trouvait en dissolution. Le précipité, décomposé par l'acide sulfurique, donne une liqueur contenant l'acide organique, et de plus du sulfate de chaux, qui est retenu en dissolution à la faveur de l'acide organique; ce sel se dépose en partie sous forme cristalline pendant l'évaporation des liqueurs. On sépare ce sulfate de chaux en ajoutant dans la liqueur une certaine quantité d'alcool qui le précipite.

Lorsque le sel de plomb contenant de la chaux est décomposé par l'acide sulfhydrique, la chaux reste également en dissolution dans l'acide organique isolé; il faut pour la précipiter avoir recours à l'acide oxalique.

Le sous-acétate de plomb est également employé dans l'analyse organique immédiate pour isoler les acides qui ne sont pas précipités par l'acétate neutre; mais il sert principalement à séparer les matières neutres qui, telles que la gomme, ne sont pas précipitées par l'acétate neutre de plomb.

Dans quelques analyses, on emploie de l'acétate de plomb auquel on a ajouté un excès d'ammoniaque et qui porte le nom d'*acétate de plomb ammoniacal :* ce réactif sert surtout à déterminer les équivalents de quelques corps neutres qui ne sont précipités ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb.

Le tannin ou acide tannique est un réactif que l'on emploie dans l'analyse immédiate pour précipiter les corps azotés qui s'opposent souvent à la cristallisation des substances organiques, ou qui, agissant comme ferment, déterminent leur décomposition.

Le tannin sert aussi quelquefois à isoler les alcalis organiques : ces derniers forment en général avec le tannin des composés insolubles que l'on peut séparer au moyen de la filtration; le tannate insoluble est traité ensuite par un lait de chaux qui forme du tannate de chaux insoluble, tandis que la base se trouve isolée; on peut alors la dissoudre dans l'alcool ou dans l'éther.

La dissolution du tannin se décomposant avec une grande facilité au contact de l'air, il est mieux de conserver le tannin à l'état solide et d'en opérer la dissolution au moment même où il doit être employé.

L'ammoniaque et la magnésie servent à isoler les bases organiques; elles s'emparent des acides qui les retiennent en combinaison. La magnésie a surtout l'avantage, dans l'analyse organique immédiate, d'opérer la saturation complète des acides, et de déterminer souvent leur précipitation sans altérer les autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés.

Le massicot (protoxyde de plomb) peut rendre de grands services dans l'analyse immédiate organique; en le faisant bouillir avec une liqueur qui contient des acides ou des substances colorantes, on détermine la précipitation de ces matières sans agir sur les autres corps qui sont en dissolution. Le massicot présente même un avantage sur l'acétate de plomb : ce dernier réactif précipite, il est vrai, la plupart des acides organiques, mais il laisse dans la liqueur de l'acide acétique, tandis que le massicot opère simplement la précipitation des acides sans ajouter de nouveaux corps à la dissolution.

L'alumine, le protoxyde d'étain, l'acide stannique employés à l'état d'hydrates, servent à précipiter les matières colorantes.

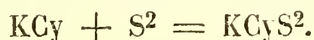
Le charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique, sert principalement à décolorer les liqueurs et à faciliter la cristallisation des corps organiques; il paraît, dans quelques cas, absorber certaines substances visqueuses qui s'opposent à la formation des cristaux. En général, la décoloration des acides et des bases organiques par le charbon est plus complète lorsqu'on les fait entrer d'abord dans des combinaisons salines.

RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.

—

SOUFRE.

Le soufre est rarement employé dans les recherches de chimie organique ; son action sur les corps organiques n'a pas du reste été examinée avec le soin qu'elle mériterait. On cite cependant quelques exemples de combinaisons directes du soufre avec les substances organiques ; c'est ainsi qu'en faisant chauffer du soufre avec du cyanure de potassium on obtient du sulfocyanure de potassium :



$$KCy + S^2 = KCyS^2.$$

CHLORE.

Le chlore est un des réactifs que l'on emploie le plus souvent pour modifier les substances organiques : son action a été examinée par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Dumas, Malaguti, Regnault, Cahours, etc.

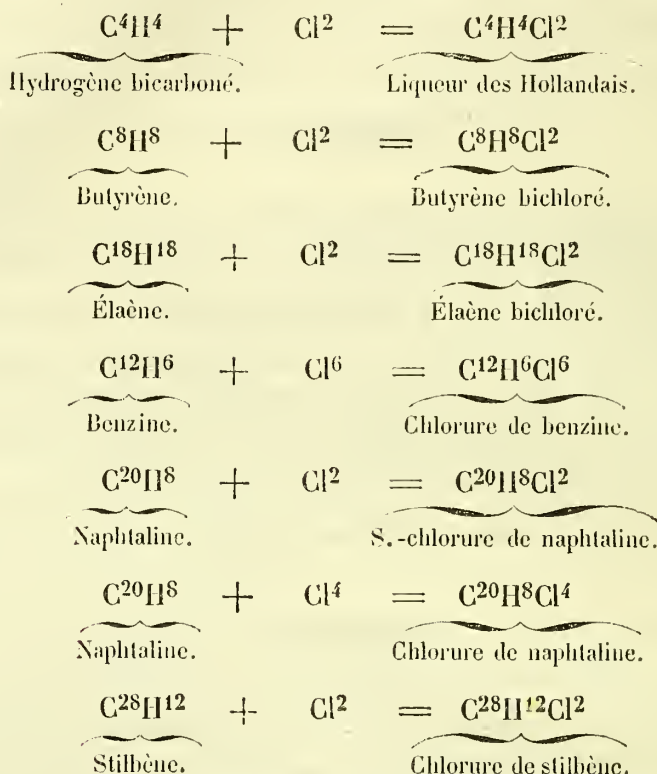
Le chlore peut être employé à l'état gazeux, à la température ordinaire, ou bien en faisant intervenir la chaleur et la radiation solaire. Sous l'influence de ces deux derniers agents, la chloruration est toujours plus complète. Au lieu de faire agir le chlore libre, on peut se servir de certains perchlorures métalliques, comme le perchlorure d'antimoine, qui cèdent facilement une partie de leur chlore aux composés organiques.

Le chlore agit souvent de quatre manières différentes sur les substances organiques : 1° Il peut d'abord se combiner avec elles sans leur enlever d'hydrogène ; 2° il les déshydrogène en formant de l'acide chlorhydrique avec une partie de leur hydrogène et prend la place de l'hydrogène enlevé ; 3° il produit l'oxydation des substances organiques en décomposant l'eau, en s'emparant de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et en mettant à nu de l'oxygène qui se porte alors sur la molécule organique ; 4° il peut déshydrogéner la substance organique sans prendre la place de l'hydrogène enlevé.

Nous examinerons successivement ces quatre modes d'action du chlore.

1° *Combinaison du chlore avec la molécule organique.*

Plusieurs carbures d'hydrogène se combinent directement avec le chlore, comme le prouvent les exemples suivants :



$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène bicarboné.}} + Cl^2 = \underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}}$$

$$\underbrace{C^8H^8}_{\text{Butyrène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^8H^8Cl^2}_{\text{Butyrène bichloré.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^{18}}_{\text{Élaène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{18}H^{18}Cl^2}_{\text{Élaène bichloré.}}$$

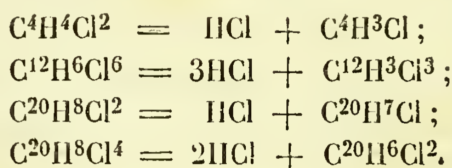
$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + Cl^6 = \underbrace{C^{12}H^6Cl^6}_{\text{Chlorure de benzine.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{20}H^8Cl^2}_{\text{S.-chlorure de naphtaline.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + Cl^4 = \underbrace{C^{20}H^8Cl^4}_{\text{Chlorure de naphtaline.}}$$

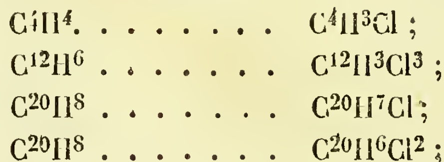
$$\underbrace{C^{28}H^{12}}_{\text{Stilbène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{28}H^{12}Cl^2}_{\text{Chlorure de stilbène.}}$$

Ces chlorures d'hydrogènes carbonés perdent de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les distille seuls, ou sur la chaux ou la potasse, et donnent alors les produits suivants :



$$C^4H^4Cl^2 = HCl + C^4H^3Cl;$$
$$C^{12}H^6Cl^6 = 3HCl + C^{12}H^3Cl^3;$$
$$C^{20}H^8Cl^2 = HCl + C^{20}H^7Cl;$$
$$C^{20}H^8Cl^4 = 2HCl + C^{20}H^6Cl^2.$$

Si l'on compare les nouveaux corps chlorés obtenus par cette réaction avec les carbures d'hydrogène dont ils dérivent :



C^4H^4 . . . . C^4H^3Cl ;
$C^{12}H^6$ . . . . $C^{12}H^3Cl^3$;
$C^{20}H^8$ . . . . $C^{20}H^7Cl$;
$C^{20}H^8$ . . . . $C^{20}H^6Cl^2$;

on reconnaît que ces corps chlorés présentent avec les carbures d'hydrogène qui les ont produits une certaine analogie de composition ; ils contiennent le même nombre d'équivalents de carbone, mais le chlore remplace les équivalents d'hydrogène qui ont été enlevés.

(MM. LAURENT et REGNAULT.)

Les carbures d'hydrogène ne sont pas les seuls corps qui se combinent intégralement avec le chlore : l'éther pyromucique forme une pareille combinaison; le chloroxéthose C^4Cl^3O absorbe 2 équivalents de chlore et se transforme en éther perchloré C^4Cl^5O (M. Malaguti). On a obtenu également le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, en soumettant à l'action du chlore le chlorure de carbone C^4Cl^4. (M. Regnault.)

Ces phénomènes de chloruration peuvent être comparés à ceux que l'on observe si fréquemment en chimie minérale. Le chlore qui existe dans les composés chlorés précédents se trouve dans un état particulier qui ne permet pas aux réactifs ordinaires d'en indiquer la présence; ainsi leur dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent : le chlore ne devient apparent que lorsqu'on décompose ces substances organiques chlorées par la chaleur, par l'acide azotique, par la chaux ou la potasse chauffées au rouge.

Du reste, plusieurs sels inorganiques dont le chlore fait partie, comme les chlorates et les perchlorates, ne précipitent pas les sels d'argent et se comportent, sous ce rapport, comme les composés chlorés dont il vient d'être question.

2° *Déshydrogénation et chloruration simultanées.*

Les substances organiques soumises à l'action du chlore perdent souvent de l'hydrogène qui est enlevé à l'état d'acide chlorhydrique, et gagnent en même temps un certain nombre d'équivalents de chlore qui est précisément égal au nombre d'équivalents d'hydrogène qui a été déplacé. C'est ainsi que l'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ se transforme sous l'influence du chlore en acide trichloracétique $C^4Cl^3O^3,HO$. (M. Dumas.)

L'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3 se change sous la même influence en éther chloroxalique C^4Cl^5O,C^2O^3, etc.

Les phénomènes de ce genre ont reçu le nom de *substitutions*. Les substitutions du chlore à l'hydrogène ont été observées pour la première fois par M. Laurent dans ses belles recherches sur la naphtaline.

Dans les nouveaux corps chlorés dérivés par substitution des composés hydrogénés, la densité et le point d'ébullition s'élèvent à mesure que le chlore vient remplacer l'hydrogène.

C'est ce que démontrent les deux séries suivantes :

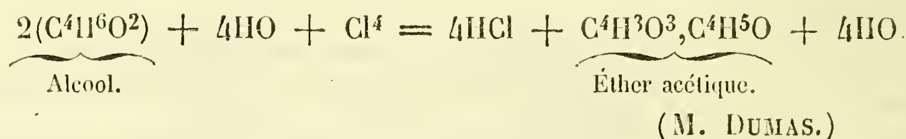
		Points d'ébullition.	Densités.
Éther chlorhydrique de l'esprit de bois. . .	C^2H^3Cl		
Premier produit. . . .	$C^2H^2Cl^2$	30°,5	1,344
Deuxième produit. . .	C^2HCl^3	61°,0	1,491
Troisième produit. . .	C^2Cl^4	78°,0	1,599

		Points d'ébullition.	Densités.
Éther chlorhydrique de l'alcool	C^4H^5Cl		
Premier produit. . . .	$C^4H^4Cl^2$	64°	1,174
Deuxième produit. . .	$C^4H^3Cl^3$	75°	1,372
Troisième produit. . .	$C^4H^2Cl^4$	102°	1,530
Quatrième produit . .	C^4HCl^5	146°	1,644
Cinquième produit . .	C^4Cl^6 est décomposé par la chaleur.		

(M. REGNAULT.)

3° *Oxydation des substances organiques par le chlore.*

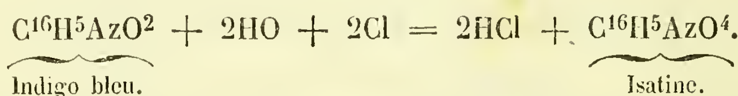
Le chlore peut, comme nous l'avons dit, oxyder les substances organiques en présence de l'eau. C'est ainsi que l'alcool donne de l'éther acétique sous l'influence du chlore humide :



$$\underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 4HO + Cl^4 = 4HCl + \underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther acétique.}} + 4HO.$$

(M. DUMAS.)

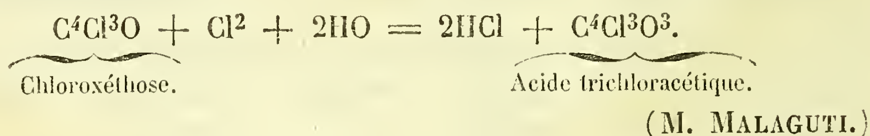
La transformation de l'indigo bleu en isatine par l'action du chlore humide peut être expliquée de la même manière :



$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo bleu.}} + 2HO + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}}.$$

Il est probable que c'est en agissant comme oxydant que le chlore détruit les substances colorantes.

La transformation du chloroxéthose en acide trichloracétique est due également à un phénomène d'oxydation :



$$\underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{Chloroxéthose.}} + Cl^2 + 2HO = 2HCl + \underbrace{C^4Cl^3O^3}_{\text{Acide trichloracétique.}}.$$

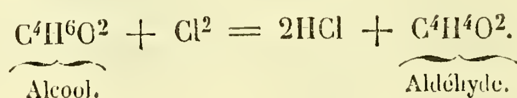
(M. MALAGUTI.)

4° *Déshydrogénation d'une substance organique sans chloruration.*

Quelques corps sont simplement déshydrogénés par le chlore sans se chlorurer en même temps ; ce cas est assez rare. On cite cependant la benzoïne qui, sous l'influence du chlore, ne perd que de l'hydrogène.

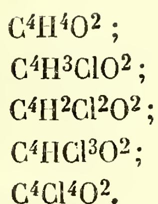
Certaines substances peuvent être d'abord déshydrogénées par le chlore et chlorurées ensuite : c'est ainsi que l'on explique la formation du chloral $C^4HCl^3O^2$ dans l'action du chlore sur l'alcool.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'alcool anhydre $C^4H^6O^2$, on admet que le chlore prend d'abord à l'alcool 2 équivalents d'hydrogène, comme l'indique la réaction suivante :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

L'aldéhyde étant une fois produite, le chlore agit par substitution et forme la série suivante :



$$C^4H^4O^2;$$
$$C^4H^3ClO^2;$$
$$C^4H^2Cl^2O^2;$$
$$C^4HCl^3O^2;$$
$$C^4Cl^4O^2.$$

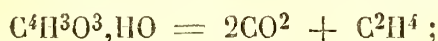
Le chloral $C^4HCl^3O^2$ est un de ces termes. (M. Liebig.)

Nous venons d'exposer un ensemble de réactions qui constitue certainement un des points les plus nets de la chimie organique ; nous sommes restés jusqu'à présent dans le domaine des faits positifs, les seuls qui, à notre avis, soient véritablement importants. Il nous reste maintenant, pour terminer les généralités concernant l'action du chlore sur les corps organiques, à dire quelques mots des discussions qui ont été soulevées à l'occasion des propriétés chimiques et de la constitution des corps chlorés produits par substitution.

En voyant le chlore se substituer équivalent à équivalent à l'hydrogène dans les molécules organiques, on a cherché à établir une comparaison entre les propriétés des corps organiques non chlorés et les propriétés des corps chlorés qui dérivent des premiers par substitution.

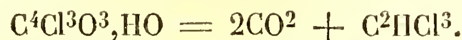
Plusieurs chimistes français admettent que dans un certain nombre de cas, le corps chloré appartient au même *type* que le corps non chloré, et que le chlore s'est substitué à l'hydrogène sans faire perdre au composé ses *propriétés fondamentales*.

Ainsi l'acide acétique appartiendrait au même type que l'acide trichloracétique, parce que ces deux acides ont la même capacité de saturation ; et que l'un, l'acide acétique, se dédouble sous l'influence des alcalis en acide carbonique et en gaz des marais :



$$C^4H^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2H^4;$$

tandis que sous la même influence, l'autre acide, l'acide trichloracétique, se dédouble en acide carbonique et en chloroforme que l'on a comparé au gaz des marais, et que l'on peut obtenir par l'action du chlore sur ce gaz :



$$C^4Cl^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2HCl^3.$$

La cinchonine, après avoir changé 2 molécules d'hydrogène contre 2 molécules de chlore, n'en a pas moins la même capacité de saturation, la même forme cristalline et la même faculté de déviation sur le plan de polarisation. De même, lorsque la strychnine a changé une molécule d'hydrogène contre une molécule de chlore, elle présente les mêmes propriétés que la strychnine non chlorée ; elle agit de la même

manière sur l'économie animale ; elle forme avec les acides des sels qui contiennent la même quantité d'eau de cristallisation que les sels de strychnine ordinaire. (M. Laurent.)

Lorsque l'on compare entre eux des acides et des bases, il est possible de comprendre les expressions de *type chimique*, de *propriétés fondamentales ;* mais ces termes deviennent très difficiles à définir, lorsque l'on considère un corps neutre dont les propriétés ne sont pas toujours très tranchées, et, dans ce cas, il peut y avoir de l'incertitude sur la conservation de l'*individualité* d'une substance organique modifiée par le chlore.

Il paraît résulter des belles recherches de M. Malaguti sur les propriétés des corps chlorés, que, lorsqu'on fait agir le chlore sur une substance organique neutre, les corps chlorés qui se produisent en premier lieu présentent une certaine analogie avec les molécules hydrogénées primitives. Mais à mesure que la déshydrogénation avance, les conditions d'équilibre changent, et alors la constitution de la molécule organique paraît se modifier : c'est ce qui arrive dans l'action du chlore sur l'éther sulfurique. Lorsqu'on fait passer, en effet, du chlore dans de l'éther sulfurique, on obtient de l'éther bichloré $C^4H^3Cl^2O$, qui est neutre comme l'éther C^4H^5O, et qui se transforme comme lui en acide acétique sous des influences oxydantes ; mais lorsqu'on remplace les 5 équivalents d'hydrogène contenus dans l'éther sulfurique par 5 équivalents de chlore, on obtient alors l'éther perchloré C^4Cl^5O, qui, d'après M. Malaguti, s'éloigne, par ses propriétés, de l'éther sulfurique et paraît se rapprocher beaucoup du sesquichlorure de carbone C^4Cl^6.

Ces phénomènes de *substitution* ne se produisent pas seulement entre les molécules de chlore et les molécules d'hydrogène ; ils se manifestent aussi entre l'hydrogène et certains groupes organiques : ainsi, on peut remplacer en partie ou en totalité l'hydrogène de l'ammoniaque AzH^3 par les groupes suivants :

C^2H^3, méthyle ;
C^4H^5, éthyle ;
$C^{10}H^{11}$, amyle, etc.

et obtenir de nouvelles bases volatiles, comme l'ammoniaque, telles que :

La méthyliaque.	Az,C^2H^5	$= AzH^2 + C^2H^3$;
La biméthyliaque. . . .	Az,C^4H^7	$= AzH + 2(C^2H^3)$;
La triméthyliaque. . . .	Az,C^6H^9	$= Az + 3(C^2H^3)$;
L'éthyliaque	Az,C^4H^7	$= AzH^2 + C^4H^5$;
L'amyliaque	$Az,C^{10}H^{13}$	$= AzH^2 + C^{10}H^{11}$.

On peut également, dans les composés chlorés du bore, du silicium et

du phosphore, remplacer ces derniers corps par certains groupes organiques.

On forme ainsi de nouveaux composés dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles des chlorures primitifs. Comme eux, ils fument au contact de l'air, et régénèrent deux acides, lorsqu'on les met en présence de l'eau.

En substituant, par exemple, l'acétyle $C^4H^3O^2$ au phosphore, on obtient le chlorure d'acétyle qui, en présence de l'eau, régénère de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique :



$$C^4H^3O^2,Cl + 2HO = HCl + C^4H^3O^3,HO.$$

Les phénomènes connus sous le nom de *substitutions* sont dus à l'affinité d'antagonisme et à la persistance des éléments qui restent dans la nouvelle molécule. (M. Chevreul.)

BROME.

Le brôme présente dans son action sur les corps organiques une grande analogie avec le chlore. Il peut, comme ce dernier corps, se combiner simplement avec certains carbures d'hydrogène ; dans d'autres cas, il agit sur les composés hydrogénés par substitution. Ainsi, la naphtaline $C^{20}H^8$, dans son contact avec le brôme, produit les deux composés suivants : $C^{20}H^7Br$, $C^{20}H^6Br^2$; quelquefois même le brôme agit par substitution sur des composés chlorés. En mettant du brôme en contact avec la naphtaline bichlorée $C^{20}H^6Cl^2$, on a obtenu $C^{20}H^5Cl^2Br$. (M. Laurent.)

On peut dire d'une manière générale que, dans la plupart des cas, le brôme agit avec moins d'énergie que le chlore sur les substances organiques hydrogénées. Mais la réaction qu'il détermine est ordinairement plus nette que celle du chlore et produit plus souvent des corps cristallisés.

IODE ET PHOSPHORE.

L'iode ayant beaucoup moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore et le brôme, agit difficilement sur les corps organiques, et, dans tous les cas, les combinaisons iodées qui peuvent se former sont beaucoup moins stables que les combinaisons chlorées et brômées correspondantes.

Ainsi le composé $C^4H^4I^2$, correspondant à la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$, se décompose spontanément en dégageant de l'iode.

Les corps organiques iodés sont ordinairement décomposés par le chlore et le brôme. (M. Bouchardat.)

L'action du phosphore n'a donné lieu jusqu'à présent qu'à des observations incomplètes qui ne pourraient trouver place ici.

Nous dirons cependant que, dans ces derniers temps, on a pu produire

de nouveaux corps phosphorés fort remarquables en faisant agir des substances organiques volatiles sur du phosphure de calcium légèrement chauffé. (M. P. Thenard.)

ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique est l'acide que l'on emploie le plus fréquemment dans les recherches de chimie organique ; peu de corps résistent à son action, qui est lente lorsque l'acide est étendu, et qui se manifeste toujours d'une manière brusque et vive lorsqu'on emploie un acide fumant et concentré.

Il arrive même souvent que, dans cette réaction, la matière organique s'enflamme et qu'une partie du liquide se trouve projetée.

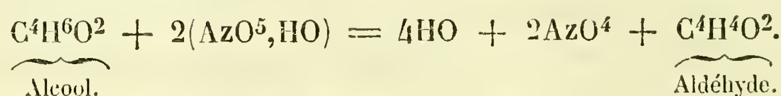
On emploie quelquefois un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique qui agit avec plus d'énergie que l'acide azotique seul, parce que l'acide sulfurique absorbe l'eau qui se produit aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique et de l'hydrogène de la substance organique, en sorte que l'acide azotique reste toujours à l'état fumant. (M. Cahours.)

Les nouveaux corps qui prennent naissance par l'action de l'acide azotique sur une substance organique, varient beaucoup avec la nature même de la substance que l'on a mise en présence de l'acide.

Il peut arriver d'abord que l'acide azotique se combine intégralement avec la matière organique sans lui faire éprouver de décomposition : c'est ainsi que le camphre se dissout dans l'acide azotique et produit un corps huileux que l'on considère comme une combinaison de camphre et d'acide azotique. Le sucre de gélatine s'unit également à l'acide azotique ; l'amidon forme de la xyloïdine en se combinant avec cet acide ; le ligneux produit de la pyroxyline, etc.

Mais ordinairement l'acide azotique, mis en contact avec les corps organiques, leur cède une partie de son oxygène, et laisse dégager de l'acide hypo-azotique, du bi-oxyde d'azote et souvent même de l'azote. L'oxygène de l'acide azotique s'ajoute dans quelques cas à la molécule organique pour produire un nouveau corps qui ne diffère du corps primitif que par de l'oxygène. Ainsi l'essence de cumin $C^{20}H^{12}O^{2}$ se transforme en acide cuminique $C^{20}H^{11}O^{3},HO$; l'essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$ se change en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3},HO$; l'indigo $C^{16}H^{5}AzO^{2}$ produit de l'isatine $C^{16}H^{5}AzO^{4}$, etc.

Souvent aussi l'oxygène de l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène de la substance organique ; c'est ainsi que l'alcool, sous l'influence de l'acide azotique, se change en aldéhyde :



$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + 2(AzO^{5},HO) = 4HO + 2AzO^{4} + \underbrace{C^{4}H^{4}O^{2}}_{\text{Aldéhyde.}}$$

L'acide azotique peut, en agissant sur un corps organique, brûler à la

fois l'hydrogène et le carbone, et former de l'eau et de l'acide carbonique. Cette réaction s'observe ordinairement lorsque l'acide azotique est concentré; on constate en même temps la production de l'acide oxalique. Les corps qui donnent de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide azotique sont en général les corps riches en carbone, tels que les acides tartrique, citrique, malique; l'amidon, le ligneux, les gommes, le sucre, etc.

Lorsque l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène contenu dans une substance organique, il peut laisser dans la molécule organique, à la place de l'hydrogène enlevé, un composé oxygéné de l'azote, qui est ordinairement de l'acide hypo-azotique AzO^4. On obtient ainsi de nouveaux corps azotés.

Parmi les substances qui donnent naissance à des corps azotés lorsqu'on les traite par l'acide azotique, nous citerons principalement des acides volatils, tels que les acides benzoïque, salicylique, cinnamique, anisique, phtalique, plusieurs huiles essentielles et des carbures d'hydrogène.

Les nouveaux corps azotés qui se produisent ainsi présentent des caractères généraux qui semblent prouver que l'azote ne s'y trouve pas dans le même état que dans les alcalis organiques ou dans les matières animales qui existent toutes formées dans l'organisation. Ils détonent souvent par le choc ou sous l'influence de la chaleur, et dégagent des vapeurs rutilantes lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse. Lorsqu'ils sont acides, ils forment, avec les alcalis, des sels colorés en jaune qui fusent lorsqu'on les chauffe.

En examinant les propriétés générales des corps azotés engendrés par l'acide azotique, M. Zinin a fait récemment une découverte qui peut être considérée comme une des plus importantes de la chimie organique.

Ce chimiste a reconnu que les corps azotés dérivés des carbures d'hydrogène donnent naissance à des alcalis organiques, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfhydrique.

Cette méthode générale a déjà permis de préparer un grand nombre d'alcalis organiques artificiels.

BI-OXYDE D'AZOTE.

Le bi-oxyde d'azote ne réagit pas ordinairement sur les substances organiques; cependant quelques carbures d'hydrogène absorbent le bi-oxyde d'azote.

L'acide acétique cristallisable peut se combiner avec le bi-oxyde d'azote et produire un composé qui, par le froid, se prend en beaux cristaux bleus. (M. Reinsch.)

L'essence de fenouil dissout également du bi-oxyde d'azote et forme avec ce gaz un composé cristallisant en aiguilles fines, qui a pour composition $C^{20}H^{24}Az^2O^4$. (M. Cahours.)

ACIDE SULFURIQUE.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des produits très divers.

L'acide sulfurique, ayant une grande affinité pour l'eau, détermine souvent la production de l'eau aux dépens même des éléments des corps organiques, et produit une nouvelle substance qui diffère de la première par de l'eau. C'est ainsi que l'alcool se transforme en éther sous l'influence de l'acide sulfurique :



$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = SO^3,2HO + C^4H^5O.$$

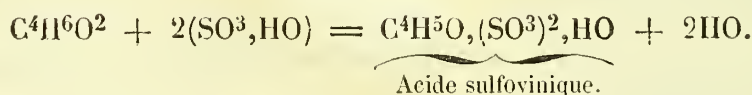
Souvent, dans cette déshydratation, la substance organique paraît se carboniser ; on voit, en effet, le ligneux se colorer instantanément en brun lorsqu'on le plonge dans l'acide sulfurique concentré.

Certains acides organiques se changent en acides anhydres, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.

Dans quelques réactions, l'acide sulfurique détermine, au contraire, l'hydratation d'une substance organique, mais alors il faut l'employer étendu : c'est ainsi que l'amidon $C^{12}H^{12}O^{12}$ que l'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, se change en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

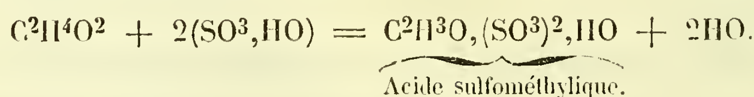
L'acide sulfurique opère, par sa présence, des transformations isomériques : l'essence de térébenthine que l'on soumet à l'action d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré se transforme en deux nouveaux carbures d'hydrogène isomériques avec l'essence de térébenthine, qui ont été nommés *térébène* et *colophène* (M. Deville). On a observé les mêmes transformations pour les essences de citron et de poivre. (M. Gerhardt.)

L'acide sulfurique se combine souvent avec les substances organiques en éliminant 1 équivalent d'eau et en produisant avec elles des acides doubles. Ainsi, l'acide sulfurique forme avec l'alcool l'acide sulfovinique :



$$C^4H^6O^2 + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2HO.$$

L'esprit de bois produit l'acide sulfométhylique :



$$C^2H^4O^2 + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^2H^3O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfométhylique.}} + 2HO.$$

L'acide sulfurique s'unit à des substances organiques très diverses, au ligneux, à l'amidon, au sucre de lait, au sucre de canne, aux huiles essentielles, aux carbures d'hydrogène, aux acides organiques, etc.

Il est à remarquer que, dans ces acides doubles, les propriétés géné-

riques de l'acide sulfurique se trouvent complétement masquées : ainsi ces acides ne précipitent plus les sels de baryte; l'acide sulfurique n'apparaît que lorsque la combinaison est détruite.

On a proposé de donner à ces acides doubles le nom d'*acides copulés* et celui de *copule* à la substance organique qui s'unit à l'acide sulfurique et qui cependant ne le sature pas.

On a examiné d'une manière générale les propriétés d'un grand nombre d'acides copulés formés par la combinaison de l'acide sulfurique ou de tout autre acide avec un corps neutre ou avec un acide ; il résulte des travaux qui ont été faits sur ce sujet, que la capacité de saturation d'un acide copulé n'est jamais la même que celle des deux corps qui le composent, et qu'elle se trouve soumise à la loi suivante :

La capacité de saturation d'un acide copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont accouplés.

Ainsi, l'accouplement d'un acide bibasique avec un corps neutre produit un acide copulé monobasique.

L'accouplement d'un acide bibasique avec un acide monobasique produit un acide copulé bibasique.

L'accouplement de deux acides bibasiques produit un acide copulé tribasique. (M. Gerhardt.)

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des dédoublements qui sont souvent très nets. Ainsi, l'acide oxalique C^2O^3,HO se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique en acide carbonique et en oxyde de carbone :



$$C^2O^3,HO + SO^3,HO = SO^3,2HO + CO^2 + CO.$$

Les corps gras se dédoublent en présence de l'acide sulfurique concentré en acides gras et en glycérine. (Chevreul et Fremy.)

Enfin l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec certains corps organiques, peut agir comme un corps oxydant, produire de l'eau et de l'acide carbonique, en se changeant lui-même en acide sulfureux. On se rappelle que, dans la chimie minérale, nous avons dit qu'on peut préparer de l'acide sulfureux en chauffant un mélange de sciure de bois et d'acide sulfurique concentré; mais alors l'acide sulfureux qui se produit est toujours mélangé d'acide carbonique.

Quelques chimistes admettent que dans certains cas l'acide sulfurique agissant sur les corps organiques à la manière de l'acide azotique, brûle une partie de leur hydrogène, et laisse à la place de l'hydrogène enlevé de l'acide sulfureux ou de l'acide hyposulfurique ou dithionique S^2O^5.

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux agit sur plusieurs matières colorantes et les décolore; on pense généralement que dans ce cas l'acide sulfureux se comporte comme un corps désoxydant : il décompose l'eau, s'empare de l'oxygène pour former de l'acide sulfurique et met à nu de l'hydrogène qui, à l'état naissant, se combine avec l'oxygène de la substance colorante ou même s'ajoute simplement à la molécule organique. Quelquefois l'acide sulfureux paraît se combiner avec les matières colorantes et former avec elles des combinaisons incolores.

L'acide sulfureux, en présence de l'ammoniaque, réagit sur l'alloxane pour former une combinaison ammoniacale qui est le thionurate d'ammoniaque. (MM. Liebig et Wœhler.)

Il se forme également un nouveau corps sulfuré quand on fait passer un courant d'acide sulfureux sur un mélange de potasse et d'isatine.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique anhydre est employé dans les recherches de chimie pour déshydrater les substances organiques; en soumettant à la distillation des mélanges d'acide phosphorique et de différents corps organiques, on obtient des carbures d'hydrogène particuliers. L'acide phosphorique anhydre présente même, sur l'acide sulfurique, l'avantage de ne pas carboniser les corps organiques.

MM. Dumas et Péligot ont obtenu ainsi le cétène $C^{32}H^{32}$ en distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'éthal $C^{32}H^{34}O^2$; depuis les recherches de MM. Dumas et Péligot, l'acide phosphorique a été souvent employé pour enlever les éléments de l'eau à des corps organiques. On a produit, par cette méthode, les carbures d'hydrogène suivants :

$C^{20}H^{16}O^2$ (Camphre des laurinées.)	donne avec l'acide phosphor. anhydre	$C^{20}H^{14}$ (Camphogène.)	(Dumas et Delalande.)
$C^{20}H^{18}O^2$ (Camphre de Bornéo.)	Idem	$C^{20}H^{16}$ (Bornéène.)	(Pelouze.)
$C^{20}H^{20}O^2$ (Essence de menthe.)	Idem	$C^{20}H^{18}$ (Menthène.)	(Walter.)
$C^{10}H^{12}O^2$ (Huile de pomme de terre.)	Idem	$C^{10}H^{10}$ (Amylène.)	(Cahours.)

L'acide phosphorique peut, comme l'acide sulfurique, former des acides doubles. On a obtenu l'acide phosphovinique qui est une combi-

naison d'acide phosphorique et d'alcool en faisant réagir de l'acide phosphorique hydraté sur de l'alcool. (Pelouze.)

On a produit également un acide double contenant de l'acide phosphorique en laissant de l'acide phosphorique en contact avec l'essence de bergamote. (MM. Soubeiran et Capitaine.)

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique n'est employé dans les recherches de chimie organique que lorsqu'on se propose de déterminer l'équivalent des huiles essentielles formées de carbone et d'hydrogène : ainsi, l'essence de térébenthine formant, avec l'acide chlorhydrique, un composé que l'on nomme *camphre artificiel* et qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$, on est convenu de représenter l'équivalent de l'essence de térébenthine par $C^{20}H^{16}$; de même le camphre artificiel d'essence de citron ayant pour formule $C^{10}H^{8},HCl$, l'équivalent de l'essence de citron est $C^{10}H^{8}$.

L'acide chlorhydrique est employé quelquefois comme réactif; il forme des dissolutions colorées avec certaines matières organiques. C'est ainsi qu'il dissout l'albumine en se colorant en bleu au contact de l'air.

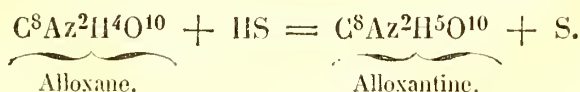
ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES.

Nous avons déjà dit que l'acide sulfhydrique est employé pour isoler les acides organiques combinés avec l'oxyde de plomb ; cette réaction est représentée d'une manière générale par la formule suivante :



$$PbO,A + HS = A,HO + PbS.$$

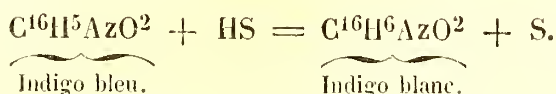
L'acide sulfhydrique sert, dans plusieurs cas, à hydrogéner des substances organiques. Ainsi l'alloxane se transforme en alloxantine quand on le traite par l'acide sulfhydrique :



$$\underbrace{C^{8}Az^{2}H^{4}O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + HS = \underbrace{C^{8}Az^{2}H^{5}O^{10}}_{\text{Alloxantine.}} + S.$$

(MM. Liebig et Woehler.)

De même l'indigo bleu se change en indigo blanc sous l'influence de l'acide sulfhydrique :

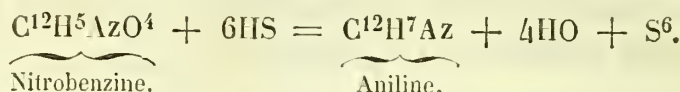


$$\underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + HS = \underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + S.$$

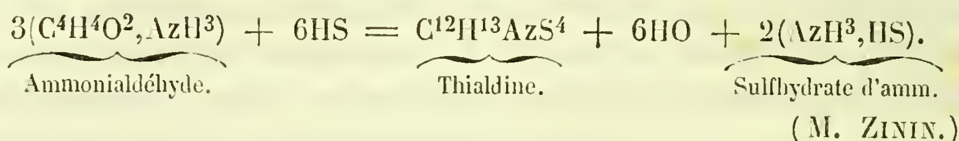
Un grand nombre de substances perdent leur couleur lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfhydrique; il est probable que l'acide sulfhydrique agit sur elles comme sur l'indigo, en les hydrogénant.

Nous rappelons ici que l'acide sulfhydrique décompose les corps azotés produits par l'action de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène,

et qu'il donne naissance à des alcalis organiques artificiels. Si le composé sur lequel l'acide sulfhydrique réagit contient l'azote à l'état d'acide hypo-azotique, l'alcaloïde formé n'est pas sulfuré :

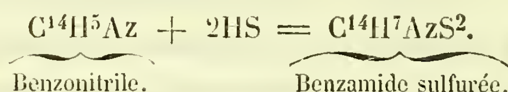


Mais s'il contient l'azote à l'état d'ammoniaque, l'alcaloïde est sulfuré :



(M. ZININ.)

Quelquefois l'hydrogène sulfuré s'unit simplement à la substance avec laquelle il est en contact (M. Cahours) :

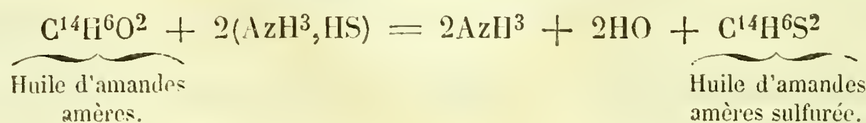


L'acide sulfhydrique peut, d'après quelques chimistes, modifier les corps organiques et surtout les matières colorantes en les désoxydant ; il se produit alors de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique et de l'oxygène du corps organique ; on observe en même temps un dépôt de soufre.

L'acide sulfhydrique attaque un grand nombre de corps oxygénés, chlorés ou bromés, et remplace l'oxygène, le chlore ou le brôme par du soufre ; il se forme ainsi de nouveaux corps sulfurés.

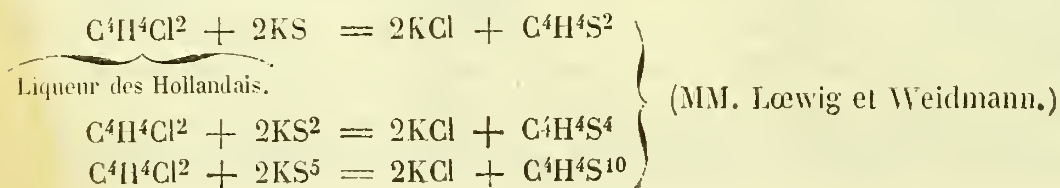
Mais lorsqu'on se propose de faire entrer du soufre dans une molécule organique, on emploie de préférence les sulfures alcalins et surtout le sulfhydrate d'ammoniaque.

C'est par cette méthode qu'on a pu préparer l'huile d'amandes amères sulfurée en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'huile d'amandes amères avec du sulfhydrate d'ammoniaque :



(M. LAURENT.)

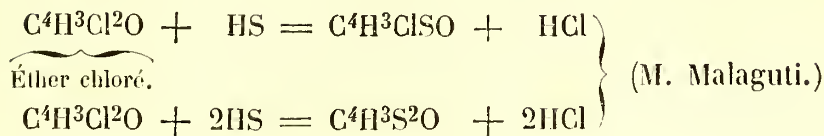
Une solution alcoolique de monosulfure de potassium enlève le chlore aux substances organiques chlorées et produit des corps sulfurés correspondant aux sulfures employés :





$$C^4H^5Cl + KS = C^4H^5S + KCl$$ (M. Regnault.)

Éther chlorhydrique. Éther sulfhydrique.



$$C^4H^3Cl^2O + HS = C^4H^3ClSO + HCl$$
Éther chloré.
$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = C^4H^3S^2O + 2HCl$$
(M. Malaguti.)

ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique à l'état libre, ou bien le mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, sont employés souvent pour produire des oxydations; on doit même considérer l'acide chromique comme un oxydant très énergique. Dans la réaction de l'acide chromique sur une substance organique, l'acide chromique CrO^3 est ramené à l'état de sesquioxyde de chrôme Cr^2O^3. Souvent l'oxydation de la substance organique se fait avec une énergie qui détermine sa combustion complète: ainsi, l'alcool s'enflamme instantanément lorsqu'on le met en contact avec de l'acide chromique cristallisé. Quand on parvient à modérer la rapidité de l'oxydation, l'alcool se change d'abord en aldéhyde et ensuite en acide acétique. Tous les corps qui peuvent être considérés comme des aldéhydes, s'acidifient sous l'influence de l'acide chromique.

Les substances très oxygénées, telles que le sucre, les gommes, l'acide tartrique, donnent naissance à de l'acide carbonique et à de l'acide formique.

Plusieurs carbures d'hydrogène s'acidifient également lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide chromique.

Le stilbène $C^{28}H^{12}$ se change en huile d'amandes amères $C^{14}H^6O^2$, sous l'influence de l'acide chromique. (M. Laurent.)

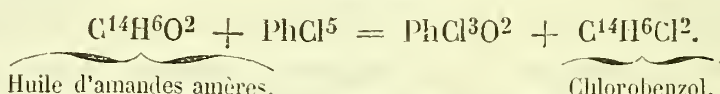
Le benzoène $C^{14}H^8$ se transforme sous la même influence en acide benzoïque $C^{14}H^5O^3,HO$; dans cette réaction, il se produit en outre 2 équivalents d'eau. (M. Deville.)

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le perchlorure de phosphore a été employé par M. Cahours pour modifier un grand nombre de corps organiques.

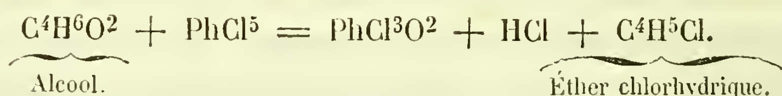
Le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ paraît n'exercer aucune action sur les carbures d'hydrogène, tandis qu'il agit souvent avec énergie sur les substances oxygénées. Quand on soumet à l'influence de cet agent des matières fixes et très riches en oxygène, telles que le sucre, l'amidon, la gomme, les acides tartrique, citrique, etc., on obtient des résultats très complexes, tandis qu'au contraire les substances volatiles donnent en

général des résultats d'une très grande simplicité. Lorsque le perchlorure de phosphore agit sur une substance organique oxygénée, il lui enlève constamment 2 molécules d'oxygène qui peuvent être remplacées par 2 molécules de chlore ; dans le cas où ce remplacement n'a pas lieu, il se produit dans la molécule restante un phénomène de substitution régulière. Les deux exemples suivants serviront à résumer d'une manière claire ce mode d'action du perchlorure de phosphore. Nous choisirons l'huile d'amandes amères comme exemple :



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + \underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

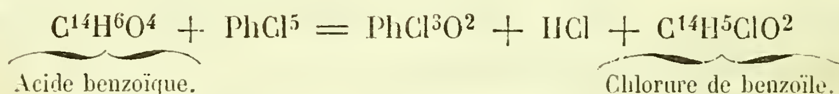
Si nous considérons, au contraire, un corps du groupe *alcool*, l'alcool vinique, par exemple, nous aurons :



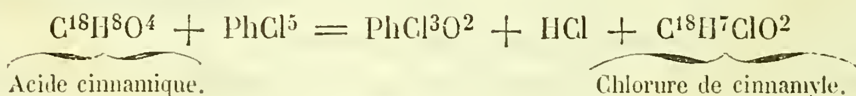
$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{4}H^{5}Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}}$$

Les corps comparables à l'huile d'amandes amères et les divers alcools se comportent exactement de la même manière.

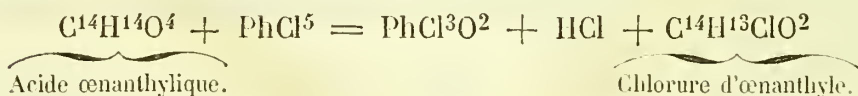
Les nombreux acides des groupes benzoïque et acétique donnent des résultats semblables :



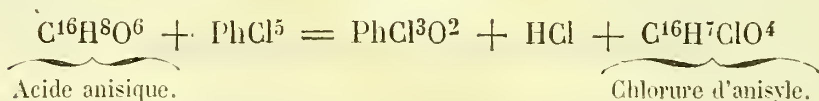
$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{2}}_{\text{Chlorure de benzoïle.}}$$



$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide cinnamique.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{18}H^{7}ClO^{2}}_{\text{Chlorure de cinnamyle.}}$$



$$\underbrace{C^{14}H^{14}O^{4}}_{\text{Acide œnanthylique.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{14}H^{13}ClO^{2}}_{\text{Chlorure d'œnanthyle.}}$$

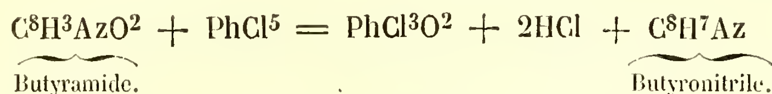


$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide anisique.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{16}H^{7}ClO^{4}}_{\text{Chlorure d'anisyle.}}$$

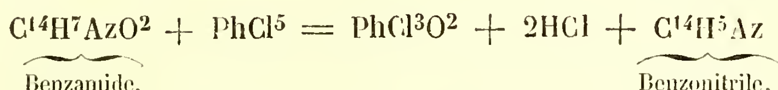
On voit, dans les différents cas que nous venons de considérer, que la molécule organique a constamment perdu 2 molécules d'oxygène qui ont servi à transformer le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ en un corps qui a pour formule $PhCl^3O^2$. Dès lors, on se rend compte de l'inactivité du perchlorure de phosphore lorsqu'on le met en présence de corps qui ne renferment pas d'oxygène.

Les acides, les aldéhydes, les alcools, ne sont pas les seuls corps oxy-

génés sur lesquels le perchlorure de phosphore exerce une action de cette nature; les amides, par exemple, se comportent d'une façon toute semblable. Nous prendrons comme exemple la butyramide et la benzamide :

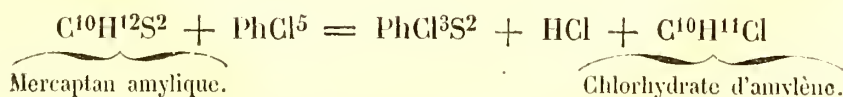


$$\underbrace{C^8H^3AzO^2}_{\text{Butyramide.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^7Az}_{\text{Butyronitrile.}}$$

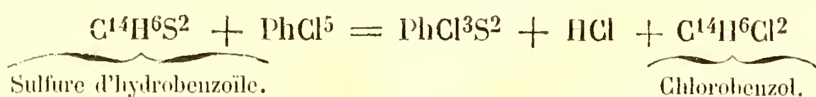


$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Benzamide.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Mais tous les composés oxygénés volatils ne se comportent pas ainsi : si l'on prend, par exemple, un des acides hydratés que nous considérions tout à l'heure, on reconnaît que les éthers qu'il forme ne sont pas décomposés par le perchlorure de phosphore. M. Cahours, se fondant alors sur l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de la vapeur d'eau qui donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à du chloroxyde de phosphore, est amené à conclure que le perchlorure de phosphore n'agit que sur les corps qui renferment de l'eau de combinaison, tels que les acides hydratés, ou qui du moins contiennent l'hydrogène et l'oxygène sous une forme telle, que la production de l'eau puisse facilement s'opérer. Or, l'acide sulfhydrique se comportant avec le perchlorure de phosphore de la même manière que l'eau et donnant de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de phosphore, M. Cahours a dû nécessairement rechercher quel mode d'action exercerait le perchlorure de phosphore sur les composés sulfurés de nature organique. Il a reconnu par l'expérience que, dans l'action réciproque de ces corps, il se produit des phénomènes du même ordre que ceux qu'on observe avec les corps oxygénés. Ainsi, on a :



$$\underbrace{C^{10}H^{12}S^2}_{\text{Mercaptan amylique.}} + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + \underbrace{C^{10}H^{11}Cl}_{\text{Chlorhydrate d'amylène.}}$$



$$\underbrace{C^{14}H^6S^2}_{\text{Sulfure d'hydrobenzoïle.}} + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + \underbrace{C^{14}H^6Cl^2}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

Les formules qui représentent ces réactions sont calquées sur les précédentes; elles n'en diffèrent qu'en ce que les 2 molécules d'oxygène qui opéraient la transformation de $PhCl^5$ en $PhCl^3O^2$, sont remplacées par 2 molécules de soufre qui servent à transformer le perchlorure de phosphore en chlorosulfure $PhCl^3S^2$.

Le perchlorure de phosphore est donc un réactif précieux qui forme par son action sur les corps organiques des composés nombreux et intéressants, qui sert à la fois de désoxydant et d'agent de chloruration. En

le faisant agir sur des substances organiques convenablement choisies, on peut, soit reproduire des composés connus et déjà produits par d'autres méthodes, tels que le chlorure de benzoïle, l'éther chlorhydrique, etc., soit obtenir des composés entièrement nouveaux.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

L'oxychlorure de phosphore a été employé dernièrement avec succès comme agent d'oxydation et de chloruration. C'est en faisant agir ce composé sur des sels organiques monobasiques, qu'on est parvenu à préparer plusieurs acides organiques anhydres. (M. Gerhardt.)

POTASSIUM.

Le potassium est employé souvent dans les recherches de chimie organique pour priver d'humidité les carbures d'hydrogène qui ne sont pas complétement desséchés par le chlorure de calcium; dans ce cas, l'eau est décomposée; de l'hydrogène se dégage et il se forme de l'hydrate de potasse KO,HO.

Les métaux alcalins ont été employés aussi avec succès pour isoler des radicaux organiques unis à certains métalloïdes.

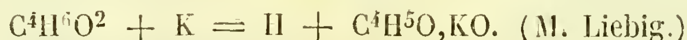
Le potassium agit sur un grand nombre de substances organiques oxygénées; il forme des sels de potasse lorsqu'on le met en présence des acides hydratés :



$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + K = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + H.$$

On voit que dans cette réaction le potassium ne porte son action que sur l'eau d'hydratation de l'acide, et n'agit pas sur l'oxygène contenu dans l'acide acétique anhydre.

Le potassium se comporte à peu près de la même manière lorsqu'on le met en présence de l'alcool; 1 équivalent d'eau est décomposé, il se forme une combinaison de potasse et d'éther sulfurique, et l'hydrogène se dégage.



$$C^4H^6O^2 + K = H + C^4H^5O,KO. \text{ (M. Liebig.)}$$

Quelquefois l'action du potassium sur les composés organiques est complexe et donne naissance à des produits très intéressants: c'est ainsi que l'on a pu obtenir l'éther carbonique C^4H^5O,CO^2 en faisant agir le potassium sur l'éther oxalique. (M. Ettling.)

On a employé dans ces derniers temps le potassium amalgamé pour décomposer certains corps chlorés et reproduire les corps hydrogénés dont ils dérivent par substitution.

En traitant le trichloracétate de potasse par le potassium, on a régénéré de l'acétate de potasse. Cette réaction remarquable est représentée par la formule suivante :



$$KO,C^4Cl^3O^3 + 3HO + K^6 = KO,C^4H^3O^3 + 3KO + 3KCl.$$ (M. Melsens.)

POTASSE.

La potasse est un des réactifs dont le chimiste se sert le plus fréquemment pour modifier les corps organiques ; elle peut être employée en dissolution aqueuse, en dissolution alcoolique, en fusion, ou bien mélangée à parties égales avec de la chaux et formant ce que l'on appelle de la *chaux potassée*.

La chaux potassée est moins fusible que la potasse, et présente l'avantage d'attaquer moins facilement les vases de verre ou de porcelaine.

Nous examinerons l'action de la potasse sur les principaux groupes de corps organiques.

Lorsqu'on fait agir sous l'influence de la chaleur la potasse caustique, ou mélangée à de la chaux, sur des matières organiques, les transformations que l'on opère sont dues en général à des phénomènes d'oxydation : l'eau de l'hydrate de potasse se trouve décomposée, l'hydrogène se dégage et l'oxygène se porte sur les substances organiques pour les modifier d'une manière plus ou moins profonde ; la potasse se combine ordinairement avec les acides qui prennent naissance dans cette réaction.

Sous l'influence de la chaleur et de la chaux potassée, les substances organiques qui appartiennent au groupe *alcool* s'oxydent et donnent naissance à des acides qui restent unis à la potasse.

L'alcool donne de l'acétate de potasse :



$$C^4H^6O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^4.$$

L'esprit de bois produit du formiate de potasse :



$$C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4.$$

L'huile de pomme de terre forme du valérianate de potasse :



$$C^{10}H^{12}O^2 + KO,HO = KO,C^{10}H^9O^3 + H^4.$$

L'éthal donne naissance à de l'éthalate de potasse :



$$C^{32}H^{34}O^2 + KO,HO = KO,C^{32}H^{31}O^3 + H^4.$$

Les substances organiques qui appartiennent au groupe des aldéhydes ou des hydrures s'oxydent également sous l'influence de la potasse

solide ou même en dissolution concentrée, et il se dégage encore de l'hydrogène.

L'aldéhyde forme de l'acétate de potasse :



$$C^4H^4O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^2.$$

L'huile d'amandes amères produit du benzoate de potasse :



$$C^{14}H^6O^2 + KO,HO = KO,C^{14}H^5O^3 + H^2.$$

L'hydrure de cinnamyle forme du cinnamate de potasse :



$$C^{18}H^8O^2 + KO,HO = KO,C^{18}H^7O^3 + H^2.$$

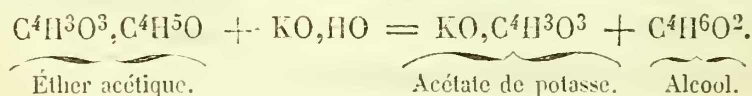
L'hydrure de salicyle donne naissance à du salicylate de potasse :



$$C^{14}H^6O^4 + KO,HO = KO,C^{14}H^5O^5 + H^2.$$ (MM. Dumas et Stas.)

Ces réactions ne sont nettes que lorsqu'on ne porte pas le mélange à une température trop élevée ; car, sous l'influence d'une chaleur rouge, ou en présence d'un excès de potasse, les corps qui se sont formés d'abord, éprouvent une nouvelle décomposition ; il se dégage encore de l'hydrogène, il se produit de l'oxalate et finalement du carbonate de potasse.

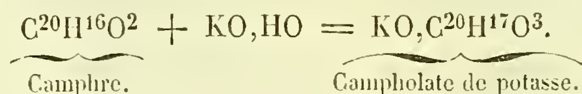
A côté des phénomènes d'oxydation dont nous venons de parler viennent se placer des dédoublements très nets, qui s'opèrent sous l'influence de la potasse. Ainsi tous les éthers composés que l'on chauffe avec de la potasse donnent naissance à des sels de potasse et à de l'alcool. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau, comme l'exprime la formule suivante :



$$\underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther acétique.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

La plupart des corps gras, chauffés avec de la potasse, se *saponifient*, c'est-à-dire se dédoublent en glycérine et en acides gras qui restent combinés avec la potasse. On a démontré que dans la saponification d'un corps gras par un alcali, il se fixe une certaine quantité d'eau. (M. Chevreul.)

Il arrive quelquefois que la potasse détermine la fixation de l'eau sans opérer de dédoublement. Ainsi la chaux potassée, chauffée dans un tube fermé aux deux bouts avec du camphre, change ce corps en acide campholique en déterminant la fixation d'un équivalent d'eau :



$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^2}_{\text{Camphre.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{20}H^{17}O^3}_{\text{Campholate de potasse.}}.$$

(M. Delalande.)

Lorsqu'une substance organique est chauffée avec un excès de potasse,

elle forme souvent du carbonate de potasse et un nouveau corps qui ne diffère du premier que par de l'eau et de l'acide carbonique. Ainsi, en distillant avec de la potasse des matières neutres, telles que du sucre, de la gomme, de l'amidon, etc., la potasse fixe de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit de l'acétone et de la métacétone. (Fremy.)

Dans ces décompositions, l'eau intervient quelquefois. En effet, l'acétate de potasse chauffé avec un excès de potasse donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène protocarboné très pur :



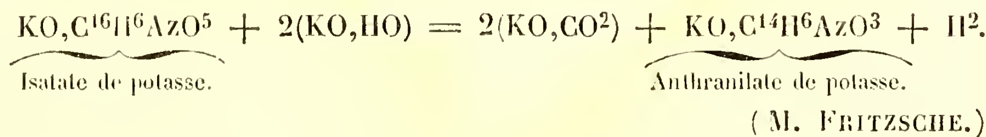
$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4.$$ (M. Persoz.)

Les substances organiques azotées se laissent attaquer en général par la potasse avec plus de facilité que les corps non azotés. Lorsque la réaction se fait à une température modérée, de l'ammoniaque se dégage et il reste en combinaison avec la potasse un corps non azoté ou moins azoté que celui qui avait été soumis à l'expérience. Si la réaction s'opère à une température rouge, la matière organique se décompose complétement et laisse pour résidu du cyanure de potassium.

L'action de la potasse sur l'indigo représente du reste les différents genres de phénomènes qui peuvent se manifester dans l'action des alcalis sur une substance azotée.

Lorsqu'on fait chauffer de l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'indigo $C^{16}H^5AzO^2$ s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau et se transforme en isatine $C^{16}H^5AzO^4$ qui reste combinée avec une certaine quantité de potasse; mais en même temps l'hydrogène de l'eau décomposée réagit sur une partie de l'indigo bleu non décomposé pour le transformer en indigo blanc $C^{16}H^6AzO^2$ (M. Laurent). Sous l'influence prolongée de la potasse, l'isatine se combine avec un équivalent d'eau pour former de l'acide isatique, qui reste uni à la potasse et constitue de l'isatate de potasse $KO,C^{16}H^6AzO^5$.

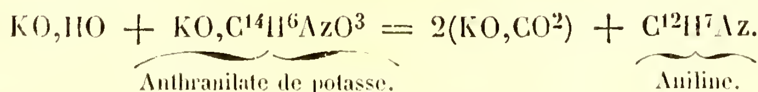
Si l'on continue à chauffer le mélange, l'isatate de potasse, en présence d'un excès de potasse, se change en anthranilate de potasse :



$$\underbrace{KO,C^{16}H^6AzO^5}_{\text{Isatate de potasse.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{KO,C^{14}H^6AzO^3}_{\text{Anthranilate de potasse.}} + H^2.$$

(M. Fritzsche.)

Enfin, par l'action d'une température plus élevée, l'anthranilate de potasse donne naissance à du carbonate de potasse et à de l'aniline :



$$\underbrace{KO,HO + KO,C^{14}H^6AzO^3}_{\text{Anthranilate de potasse.}} = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

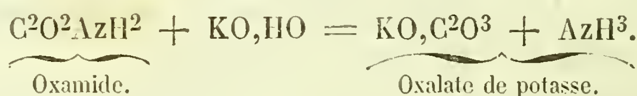
On voit par cet exemple que l'action de la potasse sur une substance azotée peut souvent donner naissance à des réactions très compliquées.

Plusieurs substances organiques azotées produisent des alcalis organiques volatils, lorsqu'on les distille avec de la potasse : c'est ainsi que M. Fritzsche a obtenu l'aniline en distillant l'indigo avec la potasse. M. Gerhardt a produit également par cette méthode un nouvel alcali volatil, la quinoléine, en distillant la quinine, la cinchonine ou la strychnine avec la potasse.

M. Wurtz vient également de découvrir trois nouveaux alcalis volatils en chauffant avec de la potasse les éthers cyaniques de l'alcool, de l'esprit de bois et de l'huile de pomme de terre.

Si l'on met, en présence de la potasse, des substances organiques appartenant au groupe des amides, il se dégage, au bout d'un certain temps, de l'ammoniaque, et il se forme un acide qui reste uni à la potasse. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau ; c'est ainsi que l'oxamide se change en acide oxalique et en ammoniaque :

$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^2O^3 + AzH^3}_{\text{Oxalate de potasse.}}$$



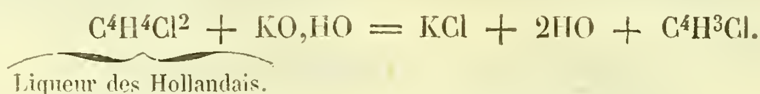
Lorsqu'on fait agir de la potasse sur des corps organiques sulfurés, le soufre se combine en général avec le potassium pour former du sulfure de potassium, et il se produit en même temps une nouvelle substance organique qui contient moins de soufre que celle qui a été soumise à l'action de la potasse et qui souvent même n'est plus sulfurée. Dans quelques cas, le soufre s'élimine à l'état de sulfure de carbone. L'essence de moutarde donne, par l'action de la potasse, du sulfure de carbone et un nouvel alcali organique, la *sinapoline*.

L'action de la potasse sur les corps organiques chlorés présente différents cas que nous devons examiner séparément.

1° Un certain nombre de substances chlorées résistent à l'action de la potasse : tels sont la plupart des composés chlorés qui dérivent des carbures d'hydrogène par substitution ; cependant cette règle n'est pas générale.

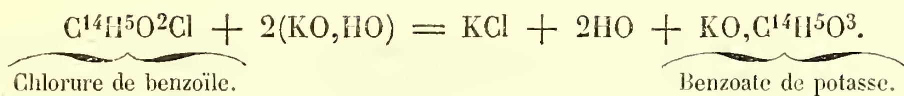
2° Les corps chlorés non oxygénés qui résultent de la combinaison du chlore avec un carbure d'hydrogène perdent une partie de leur chlore à l'état de chlorure de potassium, lorsqu'on les traite par de la potasse, surtout en dissolution alcoolique :

$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + KO,HO = KCl + 2HO + C^4H^3Cl.$$

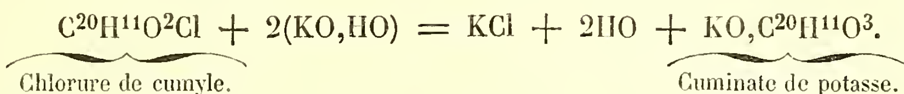


3° Un certain nombre de composés chlorés se comportent, en présence de la potasse, comme de véritables chlorures de métalloïdes ; il se forme

du chlorure de potassium, de l'eau et un acide oxygéné qui reste uni à la potasse :

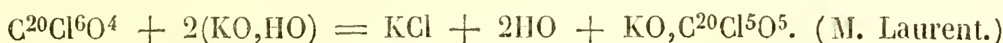


$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}}$$



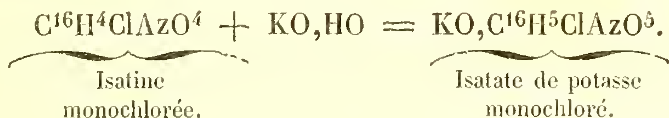
$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^2Cl}_{\text{Chlorure de cumyle.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de potasse.}}$$

Lorsqu'on soumet à l'action de la potasse un composé chloré contenant plusieurs équivalents de chlore, la potasse n'attaque souvent qu'un seul équivalent de chlore, et l'on obtient un acide qui est encore chloré :



$$C^{20}Cl^6O^4 + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + KO,C^{20}Cl^5O^5. \text{ (M. Laurent.)}$$

4° Les corps organiques chlorés peuvent s'hydrater sous l'influence de la potasse sans perdre du chlore :



$$\underbrace{C^{16}H^4ClAzO^4}_{\text{Isatine monochlorée.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{16}H^5ClAzO^5}_{\text{Isatate de potasse monochloré.}}$$

Ce que nous venons de dire de l'action de la potasse sur les corps organiques chlorés est applicable aux corps bromés.

Il peut arriver enfin que la potasse fasse éprouver simplement aux corps organiques une modification isomérique. Quand on laisse en contact pendant quelque temps de la potasse et de l'essence d'amandes amères brute, on voit cette dernière substance se transformer en un corps cristallin, la benzoïne, qui est isomérique avec l'essence d'amandes amères. On a reconnu également que, sous l'influence de la potasse, la furfuramide se change en un corps isomérique qui est la furfurine. (M. Fownes.)

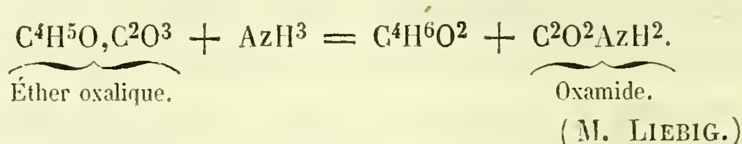
Les généralités que nous venons de présenter sur l'action du potassium et de la potasse sur les substances organiques doivent être également appliquées à l'action du sodium et de la soude sur les mêmes substances.

AMMONIAQUE.

L'ammoniaque peut agir sur les corps organiques comme alcali et opérer quelques-uns des dédoublements que nous avons décrits en traitant de la potasse; elle peut aussi, comme la potasse, déterminer l'oxydation de quelques substances organiques : ainsi, en présence de l'air, l'ammoniaque transforme, comme la potasse, le tannin en une substance brune.

Mais l'action de l'ammoniaque sur les corps organiques est surtout importante à considérer, lorsqu'elle a pour résultat de produire de nouvelles substances azotées.

Lorsqu'on traite l'éther oxalique par l'ammoniaque, il se forme un précipité cristallin d'oxamide :

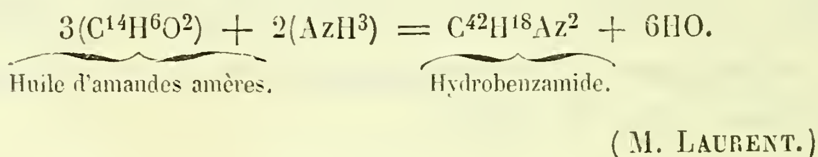


$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

(M. Liebig.)

L'oxamide qui s'est formée dans cette réaction est un véritable corps organique azoté.

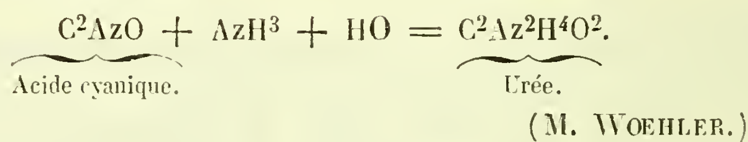
L'huile d'amandes amères que l'on soumet à l'action de l'ammoniaque donne naissance à un corps azoté, qui est l'hydrobenzamide :



$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + 2(AzH^3) = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$

(M. Laurent.)

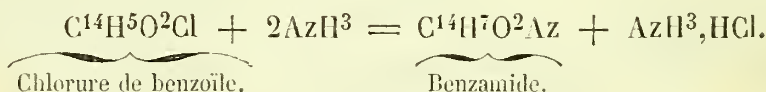
L'acide cyanique se combine avec l'ammoniaque et forme de l'urée artificielle :



$$\underbrace{C^2AzO}_{\text{Acide cyanique.}} + AzH^3 + HO = \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}}.$$

(M. Woehler.)

L'ammoniaque agit souvent sur les corps organiques chlorés et produit des corps azotés. Le chlorure de benzoïle se change en benzamide sous l'influence de l'ammoniaque :



$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^7O^2Az}_{\text{Benzamide.}} + AzH^3,HCl.$$

Les corps azotés qui, dans les exemples précédents, ont pris naissance sous l'influence de l'ammoniaque, appartiennent à la classe des *amides*.

Il existe dans les plantes un certain nombre de corps incolores qui, par l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque, se transforment en substances colorantes qui contiennent alors l'azote de l'ammoniaque.

L'orcine, substance incolore et non azotée, peut se combiner à la fois avec l'oxygène et avec l'ammoniaque pour se transformer en une substance colorante, qui est l'orcéine.

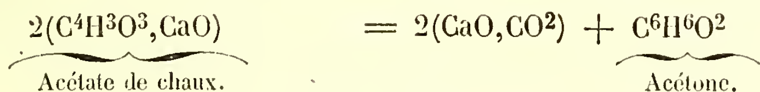
Il est probable qu'un grand nombre de principes colorés se forment dans des circonstances semblables. Ainsi la phloridzine se change, en présence de l'air et de l'ammoniaque, en phloridzéine (M. Stas). Sous les mêmes influences l'hématine se transforme en hématéine (M. Erdmann).

L'ammoniaque est donc utilement employée en chimie organique pour produire des corps azotés.

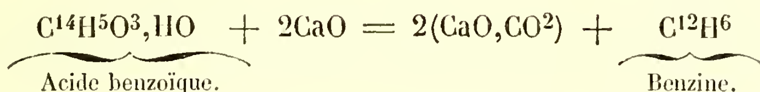
CHAUX ET BARYTE.

La chaux et la baryte sont employées quelquefois, comme la potasse et la soude, pour opérer des dédoublements. Ainsi la saponification, c'est-à-dire la transformation d'un corps gras en acide gras et en glycérine, se fait avec autant de facilité au moyen de la chaux et de la baryte qu'avec la potasse.

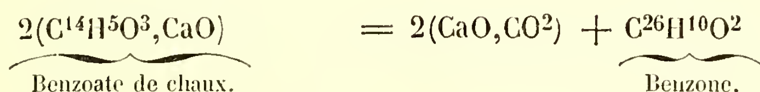
On se sert en général de la chaux ou de la baryte pour décomposer les acides organiques, et obtenir des produits volatils qui ne diffèrent des acides primitifs que par de l'acide carbonique :



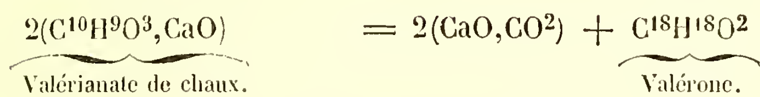
$$\underbrace{2(C^4H^3O^3,CaO)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}}$$



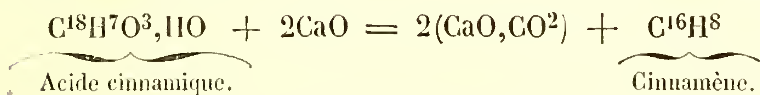
$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$



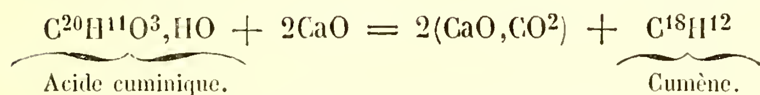
$$\underbrace{2(C^{14}H^5O^3,CaO)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzone.}}$$



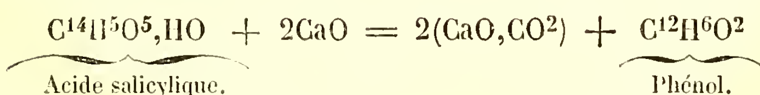
$$\underbrace{2(C^{10}H^9O^3,CaO)}_{\text{Valérianate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2}_{\text{Valérone.}}$$



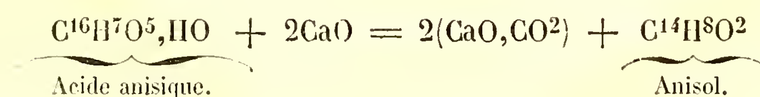
$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}}$$



$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$



$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}}$$



$$\underbrace{C^{16}H^7O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}}$$

La margarone ne diffère de l'acide margarique que par de l'acide carbonique. (M. Bussy.)

La chaux et la baryte peuvent, dans certaines circonstances, fixer de l'acide carbonique à une température peu élevée. On a reconnu, en effet, que la lécanorine que l'on fait bouillir avec du lait de chaux donne naissance à du carbonate de chaux et à de l'orcine. (M. Schunck.)

La chaux sert, dans les analyses organiques, pour la détermination du chlore; toute matière organique chlorée que l'on chauffe au rouge, en présence de la chaux, est décomposée; son chlore s'unit au calcium pour former du chlorure de calcium dont on apprécie la proportion par la méthode que nous avons décrite dans la chimie minérale.

OXYDES DE PLOMB ET DE MERCURE.

On s'est servi, dans ces derniers temps, des oxydes de plomb et de mercure récemment précipités pour enlever le soufre à certains corps organiques sulfurés.

L'essence de moutarde que l'on met en contact avec l'hydrate d'oxyde de plomb se désulfure complétement et se change en sinapoline. (M. Simon.)

Lorsqu'on broie avec de l'oxyde de mercure récemment précipité la combinaison cristalline que l'essence de moutarde forme avec l'ammoniaque, tout le soufre contenu dans cette combinaison s'unit au mercure pour produire du sulfure de mercure, et l'on obtient un alcali organique qui a été nommé sinamine. (MM. Robiquet et Bussy.)

PEROXYDES DE PLOMB ET DE MANGANÈSE.

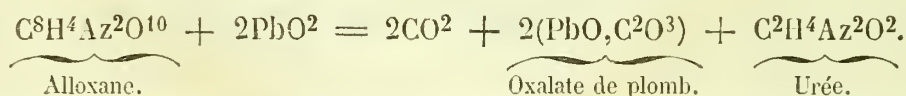
Le peroxyde de plomb (oxyde puce, acide plombique) est employé dans les recherches chimiques pour produire des oxydations.

La plupart des acides fortement oxygénés, tels que les acides tartrique, citrique, malique, sont décomposés souvent à froid par l'acide plombique, et produisent de l'acide carbonique et de l'acide formique qui restent en combinaison avec le protoxyde de plomb. (M. Persoz.)

Certains corps neutres, comme le glucose, éprouvent une décomposition semblable. (M. Surenburg.)

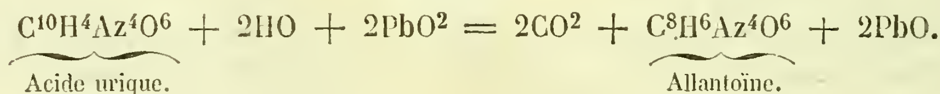
Les substances azotées sont, en général, facilement altérées par l'acide plombique.

L'alloxane se transforme, sous l'influence de ce réactif, en urée et produit en même temps de l'acide carbonique et de l'oxalate de plomb :



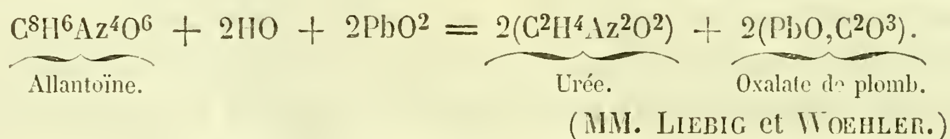
$$\underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}$$

L'acide urique se change en allantoïne et en acide carbonique :



$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2HO + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2PbO.$$

L'allantoïne donne, sous la même influence, de l'urée et de l'acide oxalique :



$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2HO + 2PbO^2 = \underbrace{2(C^2H^4Az^2O^2)}_{\text{Urée.}} + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}}$$

(MM. Liebig et Woehler.)

Le peroxyde de manganèse peut, dans bien des cas, agir sur les sub-

stances organiques comme l'acide plombique; seulement son action est moins énergique; si l'on veut en augmenter l'intensité, on chauffe la substance organique avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse : presque tous les corps organiques donnent de l'acide formique sous l'influence de ce mélange.

Le permanganate de potasse agit comme un oxydant énergique sur un grand nombre de substances organiques; il décompose presque tous les acides en produisant des acides formique, oxalique et carbonique.

CHLORURE DE CALCIUM.

Le chlorure de calcium n'est employé, en chimie organique, que pour déshydrater les substances liquides : comme le chlorure de calcium laisse dégager par l'action de la chaleur l'eau qu'il a absorbée, les substances, une fois desséchées, doivent être décantées et distillées à part; sans cette précaution la substance reprendrait l'eau que le chlorure de calcium avait d'abord absorbée. Toutefois les substances très volatiles peuvent être distillées sans inconvénient sur du chlorure de calcium.

Plusieurs corps organiques, tels que l'alcool, l'esprit de bois, contractent des combinaisons définies avec le chlorure de calcium. (MM. Graham et Kane.)

CHLORURE DE ZINC.

Le chlorure de zinc a été employé pour la première fois par M. Masson dans les recherches de chimie organique; ce réactif peut devenir un agent précieux et servir à déshydrater les corps organiques; il remplace, dans certains cas, l'acide sulfurique et même l'acide phosphorique anhydre.

En chauffant de l'alcool avec du chlorure de zinc, on obtient de l'éther et deux nouveaux carbures d'hydrogène qui paraissent être isomériques avec le gaz oléfiant. (M. Masson.)

Le camphre $C^{20}H^{16}O^2$ a été complétement déshydraté au moyen du chlorure de zinc et transformé en camphogène $C^{20}H^{14}$.

Avec le même agent, on a décomposé l'huile de pomme de terre en eau, qui a été absorbée par le chlorure de zinc, et en un carbure d'hydrogène, l'amylène, qui est représenté par la formule $C^{10}H^{10}$. (M. Balard.)

FERMENTS.

Parmi les agents que le chimiste emploie pour modifier les substances organiques, il n'en est pas dont l'action soit à la fois plus curieuse et plus importante que celle des ferments.

Nous examinerons plus loin avec détail les circonstances qui caractérisent les principales fermentations ; notre but est de présenter seulement ici quelques généralités qui s'appliquent à toutes les espèces de fermentations.

La plupart des substances organiques se conservent indéfiniment quand on les préserve du contact de l'air et de l'humidité ; il en est même qui peuvent se conserver sans altération dans l'eau distillée, à l'abri seulement du contact de l'air. Sous l'influence de l'air et de l'humidité, un certain nombre de corps organiques absorbent l'oxygène, dégagent de l'acide carbonique, souvent des carbures d'hydrogène, et finissent par se détruire complétement.

Les corps qui se décomposent ainsi sont, en général, ceux qui contiennent de l'azote au nombre de leurs éléments et qui n'affectent pas de formes cristallines déterminées ; nous citerons surtout les matières albumineuses que l'on trouve dans les animaux ou dans les végétaux, la fibrine, le caséum, etc.

Les substances qui s'altèrent spontanément présentent la propriété bien curieuse de déterminer par leur présence la décomposition des corps organiques qui, à l'état de pureté, se seraient conservés sans altération. C'est ainsi que le sucre se change en alcool et en acide carbonique, sous l'influence de la levûre de bière. L'amygdaline se transforme en glucose, en acide cyanhydrique, en acide formique et en huile d'amandes amères, lorsqu'on la met en présence de la synaptase, etc. Cette décomposition d'une substance organique, sous l'influence d'un autre corps qui n'agit que par sa présence, a reçu le nom de *fermentation.* On appelle *ferment* le corps qui détermine la décomposition.

La fermentation se produit dans des circonstances que nous allons faire connaître.

Une fermentation ne se manifeste que sous l'influence de l'air ; mais lorsqu'elle est une fois commencée, elle peut continuer sans le contact de l'oxygène. Ce fait a été mis hors de doute par l'expérience suivante :

Des grains de raisin intacts furent introduits dans une éprouvette renversée sur le mercure et contenant de l'acide carbonique ; ce gaz fut renouvelé à plusieurs reprises, afin que tout l'air adhérent aux grains de raisin pût être chassé complétement ; on écrasa ensuite, au moyen d'une baguette de verre, les grains qui se trouvaient dans l'éprouvette, en ayant le soin d'éviter la rentrée de l'air ; la matière azotée et le sucre contenus dans le grain de raisin furent mis ainsi en présence l'un de l'autre, et cependant le suc put être conservé pendant plusieurs jours sans éprouver de fermentation ; mais au moment où on laissa entrer quelques bulles d'air dans l'éprouvette, la fermentation du suc commença et se continua même jusqu'à ce que tout le sucre fût détruit.

Pour expliquer ce phénomène, il suffit d'admettre que la substance azotée qui préexiste dans le raisin n'est pas un ferment, mais qu'elle peut le devenir par le contact de l'air. On sait, du reste, que si, par une cause accidentelle, la pulpe d'un fruit se trouve à découvert et que l'air y pénètre, la fermentation s'y détermine aussitôt. (Gay-Lussac.)

On doit donc admettre que l'air est indispensable pour commencer une fermentation.

Une température de 20° à 25° favorise beaucoup les fermentations, tandis que le froid les retarde et souvent même les arrête : aussi les fermentations se produisent-elles facilement en été et sont-elles au contraire très rares en hiver.

Tous les agents qui tendent à modifier les ferments s'opposent, en général, à la fermentation.

Les corps azotés de nature albumineuse se coagulent lorsqu'on les soumet à l'action d'une température de 70° à 80° ; on comprend donc que la fermentation s'arrête dès qu'on porte à l'ébullition une liqueur qui fermente.

En s'appuyant sur les principes précédents, on est parvenu à conserver pendant plusieurs années des substances alimentaires qui, dans les circonstances ordinaires, éprouvent une fermentation rapide. Pour les conserver, on les prive du contact de l'air, et, de plus, on les soumet à une température qui détermine la coagulation des substances albumineuses qu'elles contiennent.

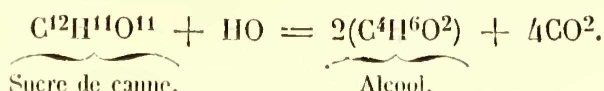
Les acides introduits dans une liqueur en arrêtent la fermentation lorsque le ferment qui s'y trouve est coagulé par cet acide. Les acides coagulant le caséum arrêtent la fermentation du lait.

Les alcalis, les carbonates alcalins employés en quantité suffisante, décomposent quelquefois les ferments et s'opposent à leur action. Dans la fermentation en grand des mélasses, il n'est pas rare de voir les sels alcalins se changer en carbonates alcalins et s'opposer alors à la fermentation ; pour l'exciter de nouveau, il suffit d'ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide.

Les substances dites *antiseptiques*, telles que la créosote, l'essence de térébenthine, l'alcool, etc., préservent les substances animales de la décomposition en agissant sur l'albumine et en déterminant la coagulation de ce principe.

Les matières organiques éprouvent, sous l'influence des ferments, des décompositions qui varient avec leur nature.

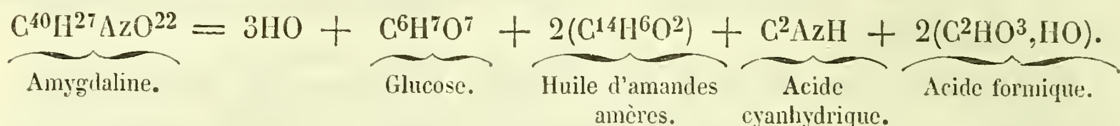
Les substances qui appartiennent au groupe des sucres se dédoublent par l'action des ferments en alcool et en acide carbonique :



$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 4CO^2.$$

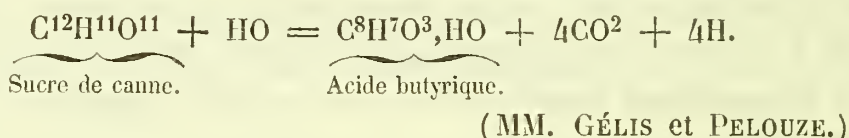
Dans cette réaction, le ferment détermine la fixation d'un équivalent d'eau.

L'amygdaline se dédouble également, sous l'influence d'un ferment qu'on appelle la synaptase, en quatre corps qui sont : l'acide formique, le glucose, l'huile d'amandes amères et l'acide cyanhydrique :



$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = 3HO + \underbrace{C^{6}H^{7}O^{7}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^{2}HO^{3},HO)}_{\text{Acide formique.}}$$

Les dédoublements sont quelquefois accompagnés d'un dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Ainsi le sucre, dans certains cas, donne naissance à de l'acide butyrique, de l'acide carbonique et de l'hydrogène :



$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{C^{8}H^{7}O^{3},HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^{2} + 4H.$$

(MM. Gélis et Pelouze.)

Quand les corps sont sulfurés, les décompositions deviennent très complexes ; elles sont accompagnées d'un dégagement d'ammoniaque et d'acide sulfhydrique ; il est difficile alors de les représenter par des équations.

Avant de produire des dédoublements, les ferments opèrent quelquefois des phénomènes d'hydratation : ainsi le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ se transforme, sous l'influence des ferments, en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ avant de se dédoubler définitivement en alcool et en acide carbonique. Il arrive souvent que, par l'action des ferments, un corps organique éprouve simplement une transformation isomérique qui modifie son équivalent sans altérer sa composition centésimale. Dans la fermentation lactique, le glucose anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ se change en acide lactique qui a pour formule $C^{6}H^{5}O^{5},HO$.

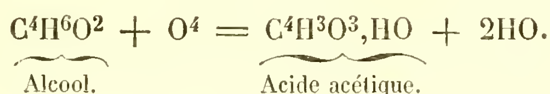
Les différentes transformations qui caractérisent la fermentation pectique sont dues également à des modifications isomériques produites sous l'influence d'un ferment.

L'action des ferments ne se borne pas à dédoubler les corps, à les hydrater, à leur faire éprouver des transformations isomériques ; elle peut déterminer, au contact de l'air, leur combustion lente. On peut même dire qu'aucune substance organique n'échappe à ce genre de décomposition qui caractérise les phénomènes généraux connus sous le nom de *pourriture*.

La pourriture est donc une combustion lente qui est déterminée par l'action de certaines substances azotées agissant comme ferment : dans cette combustion lente, comme dans les combustions ordinaires, l'oxygène est absorbé, et se porte sur l'hydrogène et le carbone de la matière organique pour former de l'eau et de l'acide carbonique. Les sels orga-

niques eux-mêmes éprouvent une véritable combustion, quand on les abandonne au contact de l'air, en présence d'une substance azotée, et laissent des résidus de carbonates comme dans les combustions ignées. Ainsi toute matière organique trouve en général à côté d'elle, dans l'organisation végétale, un principe azoté qui peut, à la longue, la décomposer, et transformer ses éléments en eau, en acide carbonique et en ammoniaque. Nous reviendrons sur ces considérations importantes en traitant de la théorie des engrais.

Quelquefois les phénomènes d'oxydation produits par les ferments sont très simples et peuvent être représentés par des formules. Ainsi, sous l'influence de la levûre de bière et en présence de l'air, l'alcool se transforme en acide acétique :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

Plusieurs matières azotées d'espèces différentes peuvent produire la même fermentation ; la fermentation alcoolique est opérée par un grand nombre de substances azotées. Mais il arrive ordinairement que chaque espèce de fermentation exige un ferment spécial : la fermentation lactique, par exemple, ne pourrait se produire avec l'agent qui détermine la fermentation pectique, et réciproquement. La fermentation de l'amygdaline demande également un ferment particulier.

Nous avons dit qu'un ferment est de sa nature éminemment altérable ; aussi, pendant la fermentation, il éprouve presque constamment des modifications, et peut alors faire subir aux corps avec lesquels on le met en contact des transformations très différentes et qui correspondent aux états dans lesquels il se trouve. Le même ferment, suivant son altération, fait éprouver au sucre les modifications suivantes :

1° *Fermentation alcoolique*, caractérisée par le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique.

2° *Fermentation lactique*, caractérisée par la transformation du sucre en un acide isomérique avec le glucose.

3° *Fermentation butyrique*, caractérisée par un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, et par la formation d'un acide volatil qui est l'acide butyrique.

4° *Fermentation visqueuse*, caractérisée par une production de mannite et d'une substance mucilagineuse isomérique avec le sucre (Pelouze) ; dans cette fermentation, il se dégage de l'hydrogène.

Il résulte de recherches récentes que, lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment produit sur un corps, il faut toujours tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie, et s'assurer que pendant l'opération le ferment n'éprouve pas de modifications ; autrement, au lieu

d'avoir le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière organique, on n'aurait que les produits compliqués provenant de l'action d'une série de ferments agissant chacun différemment. (Boutron et Fremy.)

Tels sont les principaux réactifs qu'emploie le chimiste, non-seulement pour modifier les substances organiques, mais pour produire artificiellement un certain nombre de corps qui existent dans l'organisation végétale ou animale. Nous renvoyons, pour plus de détails, à un article intéressant que M. Gerhardt a publié sur le même sujet dans son *Traité de chimie organique*.

Nous citerons, en terminant ces généralités, quelques exemples de productions artificielles de corps organiques.

Les chimistes n'extraient plus des fourmis l'acide que sécrètent ces insectes ; ils le préparent avec facilité en soumettant à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse le sucre, la fécule ou la gomme.

L'acide oxalique, employé maintenant en si grande quantité dans les fabriques de toiles peintes, n'est plus retiré des *oxalis* ou des *rumex;* on le produit à très bon compte en traitant, par l'acide azotique, l'amidon ou le sucre.

La préparation de l'urée au moyen de l'urine, qui était une préparation à la fois difficile et repoussante, s'exécute actuellement d'une manière facile, en mettant du cyanate de potasse en contact avec le sulfate d'ammoniaque. (M. Liebig.)

L'acide succinique, qui ne s'obtenait autrefois qu'en attaquant le succin par l'acide azotique, peut être préparé en faisant réagir de l'acide azotique sur différents corps gras.

L'acide butyrique, que l'on extrait difficilement des produits de la saponification du beurre, se produit dans la fermentation du glucose. (Gélis et Pelouze.)

L'acide du lait, l'acide lactique, s'obtient maintenant en faisant fermenter certains corps neutres, tels que le glucose, le sucre de lait, les gommes, etc.

Le sucre de fruit, le glucose, ne se retire plus des fruits ; on le produit, pour les besoins de l'industrie qui en consomme de grandes quantités, en traitant l'amidon par l'acide sulfurique étendu.

On voit donc que le chimiste, à l'aide de ces réactifs, peut produire artificiellement des principes immédiats qui se sont formés dans l'organisation végétale ou animale. Le nombre de ces reproductions de corps organiques augmente chaque jour, et leur étude constitue aujourd'hui un des points les plus intéressants de la chimie.

CARACTÈRES QUI SERVENT A DÉTERMINER SI UNE MATIÈRE ORGANIQUE DOIT ÊTRE CONSIDÉRÉE COMME UNE ESPÈCE.

Avant de soumettre une substance organique aux différents réactifs dont nous venons d'examiner l'action d'une manière générale, il est indispensable de déterminer si cette substance est un principe immédiat pur, ou une combinaison en proportion définie de deux ou plusieurs corps, ou si elle doit être considérée comme un mélange de deux ou plusieurs principes immédiats. Dans ce dernier cas, en effet, les réactifs agiraient sur elle d'une manière complexe, et ses dédoublements ne présenteraient rien de net.

Les chimistes se servent de différentes méthodes pour déterminer la pureté d'un principe immédiat. Nous parlerons ici des plus importantes :

1° On a souvent recours à la détermination de la forme cristalline ; il est difficile d'admettre, en effet, qu'une substance qui cristallise d'une manière régulière et avec une forme constante, ne soit pas absolument pure.

Lorsque la substance que l'on examine ne cristallise pas facilement et qu'elle est acide ou basique, on peut l'engager dans des combinaisons et produire alors des composés salins qui affectent des formes régulières.

2° Quand un principe immédiat est volatil, la constance de son point d'ébullition est un signe certain de sa pureté : c'est ainsi que l'alcool entre toujours en ébullition à 78°,4 et l'éther sulfurique à 35°,6. Pour soumettre une substance organique à cette épreuve, on l'introduit dans une petite cornue tubulée de verre qui communique avec un ballon également tubulé (pl. XL, fig. 1) ; on engage dans la tubulure de la cornue un thermomètre qui est fixé dans un bouchon, et qui plonge d'*une petite quantité* dans le liquide ; on chauffe la cornue avec quelques charbons ou au moyen d'une lampe à alcool, de manière à faire entrer le liquide en ébullition, et l'on note le nombre de degrés indiqué par le thermomètre. Si la substance que l'on examine est pure pendant toute la durée de l'ébullition, la température reste constante ; si, au contraire, la colonne thermométrique éprouve des variations, c'est que le liquide n'est pas pur. Cependant il y a quelques exceptions à cette règle ; elles se constatent surtout sur certains acides qui se déshydratent par l'action de la chaleur, comme les acides succinique, œnanthique, etc.; le point d'ébullition s'élève à mesure que l'acide perd son eau.

3° Lorsque le principe immédiat est solide et fusible, on peut en reconnaître la pureté en déterminant son point de fusion ou son point de solidification. Quand un principe immédiat est pur, en le préparant par

des méthodes très différentes, il doit toujours présenter le même point de fusion. C'est ainsi que l'acide margarique fond toujours à 60°, quel que soit son mode de préparation, et que l'acide stéarique présente également un point de fusion constant à 70°. (M. Chevreul.)

Pour déterminer le point de fusion d'un corps organique, on l'introduit dans un petit tube de verre très mince que l'on plonge dans un bain d'eau froide dont on élève peu à peu la température en y ajoutant de l'eau chaude. Une première observation ne donne qu'une indication approximative; mais trois ou quatre observations successives, dont on prend la moyenne, donnent, en général, un résultat exact. La température du bain est indiquée par un thermomètre qui sert en même temps à agiter le liquide.

Pour déterminer le point de solidification d'une substance organique, on introduit cette substance dans un tube de verre, et on la chauffe avec précaution ; quand elle est fondue, on y plonge un thermomètre, et l'on observe avec soin ses indications successives. La colonne de mercure s'abaisse à mesure que la substance se refroidit, et au moment où la solidification commence, la colonne reste stationnaire pendant quelques secondes : le thermomètre indique alors le point de solidification. Lorsque la plus grande partie de la masse se solidifie, il se produit un dégagement de chaleur qui fait souvent remonter de plusieurs degrés la colonne thermométrique.

4° Quand une substance organique peut entrer dans des combinaisons, il est toujours facile d'en constater la pureté en observant ses caractères avant de la faire entrer dans une combinaison, et après qu'on l'en a retirée; elle doit, dans les deux cas, se présenter avec des propriétés identiques. L'acide margarique, par exemple, forme avec la potasse un sel que l'on peut purifier facilement, et qui est remarquable par sa belle cristallisation. Pour s'assurer de la pureté de l'acide margarique, on pourra combiner cet acide avec la potasse, faire cristalliser le margarate de potasse, séparer l'acide margarique de sa combinaison avec la base et déterminer ensuite ses propriétés. Si cet acide est fusible à 60°, s'il a la même composition élémentaire que le corps étudié avant qu'on le combinât avec la potasse, s'il a la même solubilité dans l'alcool et l'éther, etc., c'est que la substance que l'on a examinée est de l'acide margarique pur.

5° L'analyse élémentaire d'un corps organique est employée, dans un grand nombre de cas, pour reconnaître la pureté d'un principe immédiat; en le préparant, en effet, par différentes méthodes, il doit contenir toujours les mêmes proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Si ces proportions viennent à changer, c'est que le corps n'est pas pur ; il faut le soumettre alors à de nouvelles purifications.

6° On doit à M. Chevreul une excellente méthode qui sert principale-

ment à apprécier la pureté d'un principe immédiat qui ne pourrait pas être soumis aux épreuves précédentes, et qui ne serait ni cristallisable, ni fusible, ni volatil. Cette méthode est connue sous le nom de *méthode des dissolvants ;* elle a été employée par M. Chevreul, non-seulement pour déterminer si une substance organique doit être considérée comme une espèce pure, mais encore pour isoler des principes immédiats nouveaux.

Le principe de cette méthode peut être exprimé de la manière suivante :

On prend un poids déterminé d'une substance organique A qui exige 100 parties d'un liquide B pour être dissous. On la met en contact avec 10 parties du liquide B. Lorsqu'on juge que la dissolution est saturée, on le décante et l'on verse sur le résidu 10 parties de B. On obtient une seconde dissolution, qu'on décante comme la première; on continue d'opérer ainsi jusqu'à ce que la substance A soit entièrement dissoute, ou jusqu'à ce qu'elle cesse de céder quelque chose au liquide B. Enfin, on traite la substance de la même manière par d'autres liquides C, D, E, etc., qui peuvent être de l'alcool, de l'éther, de l'esprit de bois, etc.

Il peut se présenter deux cas :

1° Toutes les solutions fournies par la substance A avec un même liquide sont identiques ; elles contiennent la même quantité d'un corps solide jouissant des mêmes propriétés, et alors la substance A est un principe immédiat pur ou une combinaison de deux ou plusieurs principes immédiats ; et la probabilité qu'on a de considérer comme telle la substance A est d'autant plus forte que cette substance a été soumise à l'action d'un plus grand nombre de dissolvants ou à l'action d'un même dissolvant dans un plus grand nombre de circonstances variées.

2° La substance A n'est pas dissoute en totalité, ou, si elle est dissoute entièrement, toutes les dissolutions qu'elle a données successivement ne sont pas identiques ; elles diffèrent par la proportion de la matière dissoute, par la couleur, l'odeur, etc.

Dans ce cas, la substance A n'est pas un principe immédiat pur.

C'est cette méthode qui a permis à M. Chevreul d'isoler quatre espèces de sels qu'il serait presque impossible de séparer autrement ; savoir : le butyrate de baryte, le caproate de baryte, le caprate de baryte et le butyrate double de baryte et de chaux.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On a essayé pendant longtemps d'analyser les matières organiques en les soumettant à l'action d'une température élevée et en déterminant la nature des corps pyrogénés qui prennent naissance ; mais il est facile de comprendre pourquoi ces expériences n'ont donné aucun résultat satisfaisant. En effet, le nombre, la composition, la nature même des corps pyrogénés, varient avec la température à laquelle a été soumise la substance qui les a produits ; en outre, ces corps nombreux, dont quelques-uns ne sont même pas connus, ne présentent souvent aucun rapport avec la composition de la matière soumise à l'action de la chaleur.

C'est Lavoisier qui, le premier, fit entrer les éléments d'une matière organique dans des combinaisons faciles à doser et d'une composition connue ; il appliqua à la chimie organique la méthode d'analyse qu'on suit ordinairement en chimie minérale. Lorsqu'on veut, en effet, analyser une substance inorganique, un alliage, par exemple, on n'en dose pas ordinairement les éléments à l'état de liberté, mais on les engage dans des combinaisons dont on connaît exactement la composition. Ainsi l'étain est dosé à l'état d'acide stannique, le baryum, le plomb à l'état de sulfates, etc.

Lavoisier appliqua le même principe à l'analyse des matières organiques. Il les brûlait dans de grandes cloches remplies d'oxygène, à l'aide d'un miroir ardent, et convertissait ainsi leur carbone en acide carbonique, leur hydrogène et leur oxygène en eau : le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servaient à calculer la composition de la substance organique.

Toutefois les appareils dans lesquels opérait cet illustre chimiste étaient compliqués, et les résultats de ses analyses n'ont pas été confirmés par les chimistes qui ont posé les bases de l'analyse organique.

Les procédés d'analyse fondés sur la transformation des matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, ne sont pas arrivés immédiatement au degré de perfection où nous les voyons maintenant ; ils ont subi des modifications importantes dont nous allons présenter rapidement l'historique.

Berzelius chauffait les matières organiques avec un oxyde d'une réduction facile, comme le protoxyde de plomb et le minium, mais il n'arrivait qu'à des résultats approximatifs.

Le premier procédé qui ait donné la composition exacte d'une substance organique a été découvert en 1810 par Gay-Lussac et M. Thenard : ces chimistes l'ont appliqué à l'analyse d'un grand nombre de substances, parmi lesquelles nous citerons le sucre, les acides acétique, oxalique et

tartrique, le ligneux, la cire et quelques matières azotées, comme la fibrine et la gélatine.

Au lieu d'effectuer la combustion des matières organiques dans le gaz oxygène, comme le faisait Lavoisier, Gay-Lussac et M. Thenard les brûlaient avec une matière solide, contenant une grande quantité d'oxygène condensé sous un petit volume et dans un état tel que la chaleur pût l'en dégager facilement : cette matière était le chlorate de potasse. Ils faisaient un mélange de chlorate de potasse et de la matière organique à analyser dans des proportions connues ; ils le mouillaient avec un peu d'eau et le transformaient en petites boules qui étaient séchées à 100 degrés dans une étuve. La combustion s'opérait dans un appareil composé d'un tube de verre BC que l'on pouvait chauffer au moyen d'une lampe D, ou bien avec quelques charbons (pl. XXXIX, fig. 5). On introduisait dans ce tube, par un robinet A d'une construction fort ingénieuse, un certain nombre de boulettes non pesées qui brûlaient aussitôt et dégageaient un mélange gazeux destiné à chasser l'air atmosphérique laissé dans le tube ; de cette manière, l'appareil se remplissait, avant l'expérience, d'un gaz identique avec celui qui devait y rester à la fin. On brûlait alors un poids connu de boulettes, et le gaz qui se dégageait par le tube E venait se rendre dans le flacon F, qui était préalablement rempli de mercure ; en supposant que la matière à analyser ne fût pas azotée, on ne trouvait dans les produits gazeux que de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'oxygène en excès provenant du chlorate de potasse. L'acide carbonique était absorbé par la potasse, le résidu donnait l'oxygène ; on avait l'eau, en retranchant le poids de l'acide carbonique et du gaz oxygène dégagé, de l'oxygène contenu dans la matière organique et dans le chlorate de potasse ; le volume de l'acide carbonique obtenu donnait le poids du carbone ; la composition bien connue de l'eau permettait de calculer le poids de l'hydrogène.

Quant à l'oxygène de la matière organique, on l'obtenait en soustrayant du poids de l'oxygène dégagé pendant l'expérience, et de celui contenu dans l'eau et l'acide carbonique, le poids de l'oxygène renfermé dans le chlorate de potasse employé.

Cette méthode, qui donne des résultats exacts dans des mains très exercées, présente cependant quelques inconvénients qui l'ont fait abandonner.

En effet, la combustion était quelquefois assez rapide pour déterminer la projection, et par conséquent la perte d'une certaine quantité de mélange. Dans l'analyse des substances azotées, il était souvent impossible d'empêcher la formation des vapeurs nitreuses, et, de plus, des matières volatiles distillaient avant d'avoir été décomposées par le chlorate de potasse. Enfin, l'eau étant déterminée par soustraction, toutes les erreurs se reportaient sur l'hydrogène, qui est de tous les corps simples

celui dont l'équivalent est le plus léger. Il en résultait une incertitude sur la formule de la matière organique, surtout quand l'équivalent de cette substance était très élevé.

Pour rendre la combustion des matières organiques moins rapide, Berzelius ajoutait du sel marin au chlorate de potasse.

Gay-Lussac proposa de remplacer le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre, et cette substitution doit être considérée comme l'un des plus grands perfectionnements apportés depuis Lavoisier dans l'analyse organique. L'oxyde de cuivre présente, en effet, de nombreux avantages dans l'analyse (1) : on le prépare avec facilité ; sous un petit volume, il contient une quantité considérable d'oxygène ; il transforme complétement les matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, et cette décomposition, qui a lieu à une température assez basse pour être faite dans des tubes de verre, n'est pas cependant assez rapide pour causer des explosions.

La combustion des matières organiques azotées par l'oxyde de cuivre nécessite certaines dispositions particulières ; nous parlerons d'abord de l'analyse des matières organiques non azotées.

Premier procédé d'analyse de Gay-Lussac.

On mélange $0^{gr},200$ à $0^{gr},400$ de matière organique avec 30 grammes environ d'oxyde de cuivre. On introduit ce mélange dans un tube de

(1) L'oxyde de cuivre peut être préparé en grillant de la planure de cuivre dans un têt qu'on place dans le moufle d'un fourneau d'essai ou dans un double creuset.

On l'obtient ordinairement par la calcination de l'azotate de cuivre ; il est en poudre impalpable quand ce sel a été décomposé avec lenteur. Il brûle plus facilement que l'oxyde précédent les matières organiques et doit être particulièrement employé pour analyser les substances dont la combustion est difficile.

La distillation du verdet (acétate de cuivre cristallisé) laisse un résidu de cuivre métallique très pyrophorique, qu'on oxyde facilement, et qui produit un oxyde propre à la combustion des matières organiques. Toutefois, comme le verdet n'est pas toujours un sel très pur, et qu'il contient quelquefois des sels de potasse, l'oxyde de cuivre obtenu par cette méthode peut retenir du carbonate de potasse qu'il faut enlever au moyen de l'eau bouillante. Aussi, dans les recherches de chimie analytique, donne-t-on généralement la préférence à l'oxyde de cuivre préparé soit par le grillage du cuivre, soit par la calcination de l'azotate.

La planure de cuivre grillée sert principalement à remplir les tubes lorsqu'on a déjà introduit dans ceux-ci le mélange d'oxyde fin et de matière organique ; elle sert surtout à achever la combustion des gaz et des vapeurs qui se sont soustraits à l'action de l'oxyde de cuivre fin. Placée à l'extrémité effilée des tubes, elle permet la rentrée de l'air ou de l'oxygène, qui se ferait difficilement si l'on eût mis à cette place de l'oxyde pulvérulent.

L'oxyde de cuivre qui a servi aux analyses, étant mouillé avec de l'acide azotique et calciné au rouge, peut être employé pour opérer de nouvelles combustions.

verre AB (pl. XXXIX, fig. 6). Ce tube communique avec l'éprouvette D, au moyen d'un tube C qui vient se rendre dans la partie supérieure de l'éprouvette.

Cette éprouvette repose dans une large cloche E, remplie de mercure ; elle est soutenue par un support F. Quand l'appareil est ainsi disposé, on détermine le niveau du mercure dans l'éprouvette, en tenant compte de la température et de la pression. On chauffe avec précaution le tube B ; l'acide carbonique et la vapeur d'eau qui se dégagent viennent se rendre dans l'éprouvette, qui se soulève peu à peu. Lorsque le volume du gaz ne varie plus, on laisse refroidir l'appareil : l'augmentation de volume du gaz est due à l'acide carbonique que l'on mesure alors en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau.

On doit se garder, dans cette analyse, de chauffer le tube de verre à une température qui pourrait le déformer et en faire varier le volume. On évite ordinairement cette cause d'erreur en entourant le tube à combustion d'un lut réfractaire ou d'une feuille de clinquant.

Pour déterminer la quantité d'eau qui se produit dans cette combustion, on fait un nouveau mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre, on l'introduit dans un tube qui communique avec un tube à chlorure de calcium destiné à condenser l'eau produite. La différence entre le poids de ce dernier tube, avant et après l'expérience, fait connaître la proportion d'eau qui s'est dégagée ; une pompe aspirante est destinée à faire passer sur le tube à chlorure de calcium la vapeur d'eau qui restait dans l'appareil.

On voit que, par ce procédé, on détermine le carbone de la matière organique en mesurant le volume de l'acide carbonique. L'hydrogène s'obtient dans une seconde expérience, en pesant l'eau qui se dégage ; la différence entre le poids de la matière organique employée et les poids du carbone et de l'hydrogène trouvés par l'expérience donne la quantité d'oxygène.

Théodore de Saussure, et plusieurs autres chimistes après lui, se sont servis d'une méthode dans laquelle les matières organiques mêlées avec du sable étaient brûlées dans un excès d'oxygène.

Prout et Hermann opéraient la combustion des matières organiques avec l'oxyde de cuivre et dans un volume déterminé de gaz oxygène.

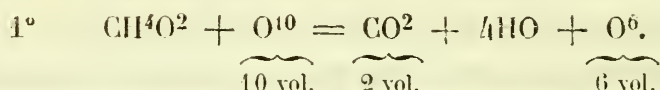
On sait que l'oxygène, en déterminant la combustion du carbone, donne un volume d'acide carbonique égal au sien. Lors donc qu'on brûle une substance organique, son carbone ne fait varier en aucune manière le volume de l'oxygène employé ; l'hydrogène, au contraire, peut altérer ce volume. Si l'hydrogène contenu dans la substance organique est, relativement à l'oxygène, dans un rapport plus grand que dans l'eau, on

observe une diminution de volume ; si l'oxygène est, au contraire, en excès, le volume de l'acide carbonique est plus grand que celui de l'oxygène employé, parce que l'excès d'oxygène de la matière organique concourt à la formation de l'acide carbonique ; et enfin, si l'hydrogène et l'oxygène existent dans les proportions mêmes de l'eau, le volume du gaz ne change pas par la combustion.

Supposons, pour faire mieux ressortir l'importance des faits précédents, que l'on brûle dans un excès d'oxygène, par exemple dans une quantité correspondante à 10 équivalents de ce corps, les matières suivantes que nous choisissons arbitrairement :

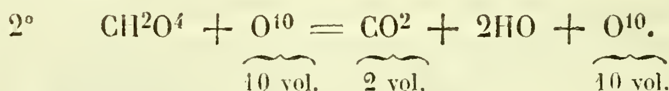
1° CH^4O^2 ;
2° CH^2O^4 ;
3° CH^4O^4.

Nous aurons :



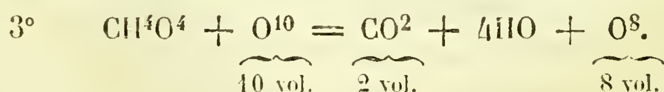
$$1° \quad CH^4O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + 4HO + \underbrace{O^6}_{6\ \text{vol.}}.$$

Dix volumes de gaz mesurés avant la combustion se réduisent donc à 8 lorsque la combustion est terminée. Les 2 volumes d'oxygène qui manquent ont été employés à brûler les 2 équivalents d'hydrogène que la matière organique renfermait au delà de la proportion nécessaire pour faire de l'eau.



$$2° \quad CH^2O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + 2HO + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}}.$$

Dans cette combustion, l'augmentation de volume est proportionnelle à l'excès d'oxygène sur l'hydrogène. Les 2 équivalents d'oxygène qui excèdent la quantité nécessaire pour faire de l'eau deviennent libres.



$$3° \quad CH^4O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + 4HO + \underbrace{O^8}_{8\ \text{vol.}}.$$

L'hydrogène et l'oxygène se trouvent ici dans les proportions mêmes de l'eau ; le carbone brûle seul, l'eau se condense, et le volume du gaz ne peut changer par la combustion, puisque le carbone, en brûlant dans l'oxygène, ne fait pas varier le volume de ce gaz.

On voit donc que la détermination des produits gazeux provenant de la combustion des matières organiques dans l'oxygène peut servir à constater certains rapports entre les quantités respectives de l'hydrogène et de l'oxygène contenues dans les matières organiques. La présence de l'azote ne s'opposerait pas à cette appréciation, car il serait facile de déterminer la proportion de ce gaz en absorbant l'acide carbonique au moyen d'un alcali et l'oxygène par le phosphore.

Ce procédé n'est, du reste, important qu'au point de vue théorique et n'est plus employé.

On doit à M. Persoz un mode particulier de combustion qui peut être utile dans certains cas, et qui consiste à calciner les matières organiques avec le sulfate de bioxyde de mercure ; il se dégage un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique : on obtient la composition de la matière organique en déterminant le rapport de ces deux gaz au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, qui absorbe l'acide sulfureux et laisse l'acide carbonique.

Procédé d'analyse de M. Chevreul.

Nous donnerons ici le principe d'un procédé d'analyse élémentaire très exact que M. Chevreul a employé dans ses belles recherches sur les corps gras. Cette méthode consiste à brûler une matière organique par l'oxyde de cuivre dans un volume connu d'air, et à déterminer ensuite le volume et la nature des gaz qui se sont produits.

La combustion de la matière organique est opérée, dans un tube de verre d'une capacité de 26 centimètres cubes, par une quantité connue d'oxyde de cuivre fin ; les gaz passent sur une colonne de planure de cuivre préalablement oxydée par une calcination au contact de l'air. On détermine par des pesées très précises le poids du tube, du cuivre grillé, de l'oxyde de cuivre et de la matière organique ; le tube à combustion communique, au moyen d'un bouchon, avec un tube de dégagement d'une longueur de $0^m,760$, qui plonge dans une cuve à mercure et s'engage sous un flacon étroit et gradué.

La capacité du tube à combustion et celle du tube à dégagement ont été déterminées avec soin par un jaugeage au mercure. Connaissant la densité et le poids : 1° du cuivre grillé ; 2° de l'oxyde ; 3° de la matière organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances ; or, en faisant la somme des volumes, la soustrayant de la capacité des tubes, on a la quantité d'air qui s'y trouve.

La combustion doit être opérée avec lenteur ; les gaz se rendent dans le flacon gradué ; lorsque la combustion est terminée, on laisse refroidir le tube ; le mercure remonte dans le tube de dégagement, on note la hauteur de la colonne de mercure qui s'élève au-dessus du niveau de la cuve pour en tenir compte dans la détermination du volume du gaz contenu dans les deux tubes.

On pèse alors de nouveau le tube à combustion ; la différence du poids actuel avec le poids primitif provient : 1° de ce que le tube ne contient plus de substance organique ; 2° de ce que l'oxyde de cuivre a cédé une partie de son oxygène pour brûler la matière organique.

Pour établir la composition de la matière organique, il ne reste donc plus

qu'à déterminer : 1° la quantité de gaz restée dans les tubes après l'opération ; 2° la proportion de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote contenus dans les produits de l'opération, ainsi que celle du carbone et de l'hydrogène qui pourraient avoir échappé à l'action comburante de l'oxyde de cuivre.

Ces déterminations se font par des méthodes qui se trouvent décrites dans l'ouvrage de M. Chevreul sur les corps gras.

M. Chevreul a reconnu qu'en brûlant les corps gras par l'oxyde de cuivre, il se dégage toujours une certaine quantité de gaz hydrocarburés qui échappent à la combustion. Cette observation importante ne doit jamais être perdue de vue, lorsqu'on analyse des corps qui contiennent une proportion considérable de carbone et d'hydrogène ; il est indispensable, dans ce cas, d'opérer dans une atmosphère d'oxygène.

M. Chevreul s'est assuré, en outre, que dans la combustion d'un corps gras par l'oxyde de cuivre, il ne reste jamais dans le tube de résidu charbonneux ; car l'oxyde, repris par l'acide azotique étendu, se dissout complétement.

Le plus simple de tous les procédés d'analyse, et qui a remplacé ceux dont nous venons de parler, est dû à M. Liebig. Nous le décrirons avec détail.

Procédé d'analyse de M. Liebig.

Le procédé d'analyse organique que l'on doit à M. Liebig est aussi simple qu'exact ; il a contribué beaucoup aux progrès si rapides que la chimie organique a faits depuis quelques années.

Dans ce procédé, la substance organique brûlée avec un corps riche en oxygène, comme l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, se transforme en acide carbonique et en eau que l'on pèse séparément. Le poids de l'acide carbonique sert à calculer la proportion de carbone contenue dans la matière organique. Le poids de l'eau permet d'obtenir la proportion d'hydrogène. Si le poids de l'hydrogène ajouté à celui du carbone représente le poids de la substance soumise à l'analyse, c'est que cette matière n'est pas oxygénée ; dans le cas contraire, la différence exprime le poids de l'oxygène contenu dans la substance.

Le principal avantage de la méthode de M. Liebig est de déterminer au moyen de la balance, et par conséquent avec une grande exactitude, le carbone et l'hydrogène des corps organiques.

Nous supposerons que la substance qu'il s'agit d'analyser a été préalablement soumise à une dessiccation complète. Nous donnons plus loin, en traitant de la détermination des équivalents des corps organiques, les méthodes que l'on emploie pour dessécher les substances organiques.

Nous supposerons également que le corps soumis à l'analyse ne contient pas l'azote au nombre de ses éléments.

Avant de commencer l'analyse, l'opérateur dispose les différentes parties de son appareil, que nous décrirons successivement.

Tube à combustion.—On choisit d'abord un fort tube de verre peu fusible, long de 1 mètre environ, ayant un diamètre intérieur de 9 à 15 millimètres et une épaisseur de 2 millimètres. On chauffe ce tube à la lampe d'émailleur, et on l'effile de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 2, planche XLI. On le ferme en A.

Quand on veut se servir du tube, on le nettoie d'abord intérieurement avec un morceau de papier joseph fixé à l'extrémité d'une tige de fer; on le dessèche en le chauffant légèrement et en introduisant dans son intérieur un autre petit tube de verre servant à aspirer de l'air chaud qui opère ainsi la dessiccation.

Le tube à combustion une fois effilé doit avoir une longueur de 60 à 70 centimètres.

Quand le tube est sec, on le ferme avec un bouchon.

Tube à chlorure de calcium. — Le tube à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau qui se produit pendant la combustion. Ce tube est représenté planche XLI, figures 3 et 4.

On doit s'assurer que le chlorure de calcium ne contient pas de chaux en excès ; car alors ce corps absorberait non-seulement l'eau, mais une certaine partie de l'acide carbonique produit pendant la combustion : l'analyse serait inexacte.

Pour préparer le chlorure de calcium aussi neutre que possible, on dessèche au rouge naissant le chlorure de calcium du commerce, que l'on a préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique : la dessiccation ne doit pas être poussée jusqu'à ce que le chlorure entre en fusion; on a remarqué, en effet, que le chlorure de calcium qui reste poreux absorbe plus facilement l'eau que celui qui a été fondu.

Bouchon de liége. — On doit adapter au tube à combustion un bouchon de liége (pl. XLI, fig. 1), dans lequel vient s'introduire l'extrémité B du tube à chlorure de calcium, et qui établit ainsi une communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium. Ce bouchon doit être mou, lisse, aussi exempt que possible de pores et de nœuds; il doit entrer avec difficulté dans le tube à combustion : on perce dans l'axe de ce bouchon, avec une lime ronde et fine, un trou bien arrondi dans lequel pénètre à frottement dur la partie B du tube à chlorure de calcium. Le bouchon, avant d'être employé, est desséché à une température de 100°. Cette dessiccation ne doit pas être opérée à une température plus élevée, car le bouchon deviendrait cassant et boucherait incomplétement le tube.

Condensateur de Liebig. Appareil à potasse. — C'est un appareil de verre dans lequel l'acide carbonique vient se dissoudre ; on le nomme

condensateur ou *appareil à boules de Liebig:* il est composé de cinq boules disposées comme le représente la figure 6, planche XLI.

La boule A doit être assez grande pour contenir au besoin tout le liquide qui se trouve dans les autres boules.

On introduit dans l'appareil une dissolution de potasse à 45°, ou mieux d'une densité égale à 1,27. Il y aurait de l'inconvénient à employer une dissolution de potasse trop concentrée, parce que le carbonate de potasse qui prend naissance pendant l'opération, étant peu soluble dans un grand excès de potasse, se déposerait, obstruerait bientôt l'appareil et l'empêcherait de fonctionner.

Il faut également avoir soin de prendre une potasse qui ne contienne pas de soude, parce que le carbonate de soude, étant à peine soluble dans la potasse concentrée, obstruerait également le condensateur : pour éviter la présence de la soude, on emploie habituellement la potasse extraite du tartre.

Pour remplir de potasse le condensateur, on plonge l'extrémité B de l'appareil dans la dissolution de potasse caustique contenue dans un verre, et l'on fait monter la liqueur dans l'appereil en aspirant avec précaution par l'extrémité C. On doit donner à l'appareil la position indiquée (pl. XLI, fig. 8) pour éviter l'introduction de la potasse dans la bouche ; on peut, du reste, interposer entre la bouche et l'extrémité C de l'appareil un tube aspirateur (pl. XLI, fig. 7).

La potasse étant une fois introduite dans le condensateur, on dessèche intérieurement et extérieurement les deux bouts du tube avec de petits morceaux de papier buvard tordu, et l'on essuie l'appareil avec un linge bien sec.

Tube de caoutchouc. — L'extrémité A du tube à chlorure de calcium communique avec l'extrémité B du condensateur à boules, au moyen d'un petit tube de caoutchouc ; on peut faire ce tube en rapprochant les deux sections d'une lame de caoutchouc qui vient d'être coupée avec de bons ciseaux parfaitement propres ; on réunit ensuite les deux parties rapprochées avec les ongles et en les pressant l'une contre l'autre. On trouve, du reste, chez les fabricants de produits chimiques, des tubes de caoutchouc de toutes dimensions qui sont très solides.

Feuille de cuivre gratté. — Pour éviter que le tube à combustion ne fonde au moment où il est couvert de charbons rouges, on l'entoure d'une bande de cuivre gratté que l'on a eu soin de faire recuire. Cette bande est fixée avec de petits bouts de fil de cuivre également recuits.

Grille à combustion. — La grille sur laquelle est placé le tube à combustion est faite avec de la tôle forte ; elle est longue de 70 à 80 centimètres (pl. XLI, fig. 14, 15, 16). Le fond de la grille est percé d'étroites ouvertures transversales *b*, *b*, *b*, qui laissent entrer l'air nécessaire à la com-

bustion ; *c*, *c*, *c*, sont des morceaux de tôle forte échancrés au milieu, qui servent à supporter le tube à combustion.

A est une ouverture assez grande pour laisser passer le tube à combustion. La grille est ordinairement posée sur une plaque de fonte qui est placée sur un support spécial, sur un fourneau long ou sur des briques disposées sur une table. Pour que l'air puisse pénétrer par les ouvertures *b*, *b*, *b*, et alimenter la combustion, on introduit quelquefois, entre la plaque de tôle DD et le fond de la grille, de petits tubes de verre.

Écrans de tôle. — Il est utile dans certaines combustions, surtout dans l'analyse des substances volatiles, de préserver pendant un certain temps une partie du tube de l'action de la chaleur ; on se sert alors d'écrans de tôle (pl. XLI, fig. 20), que l'on met à cheval sur le tube à combustion.

Mortier. — Le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre se fait dans un mortier de porcelaine qui ne doit pas être verni intérieurement ; ce mortier est plus large que haut (pl. XLI, fig. 9) ; avant de s'en servir, on a soin de le dessécher à l'étuve ou au-dessus d'un fourneau.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre que l'on emploie provient de la calcination de l'azotate de cuivre ; on en remplit presque entièrement un creuset de Hesse de 1 centilitre environ de capacité (pl. XLI, fig. 11) ; le creuset est fermé avec son couvercle et soumis pendant vingt minutes à une température d'un rouge sombre. Pour se servir de l'oxyde, on laisse refroidir le creuset jusqu'à ce qu'on ait de la peine à le tenir dans la main sans se brûler. Il ne faudrait pas chauffer pendant longtemps le creuset à une température d'un rouge vif, car l'oxyde éprouverait alors une sorte de fritte et deviendrait difficile à pulvériser.

Lorsqu'on emploie dans l'analyse de la tournure de cuivre grillée, on la calcine avec les mêmes précautions que l'oxyde de cuivre fin.

Chromate de plomb. — Dans quelques combustions difficiles, on remplace l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb. Ce sel s'emploie comme l'oxyde de cuivre ; on doit le faire chauffer dans un creuset avant de le mélanger avec la substance.

Substance soumise à l'analyse. — La substance que l'on se propose d'analyser peut être solide et non volatile, solide et volatile, liquide et volatile, liquide et non volatile.

Chaque espèce de corps demande des précautions particulières pour être brûlée.

Si la substance est solide et non volatile, on la réduit en une poudre aussi fine que possible, et on la laisse dans l'étuve jusqu'à ce qu'on la mélange avec l'oxyde de cuivre fin et qu'on l'introduise dans le tube à combustion. Une substance solide et volatile ne doit pas être desséchée à l'étuve ; elle exige un mélange avec l'oxyde de cuivre moins intime que dans le cas précédent ; la combustion est ordinairement plus facile.

Lorsque la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans une,

ou mieux dans deux petites ampoules de verre dont la forme est indiquée (pl. XLI, fig. 12).

On pèse d'abord les ampoules vides, puis on les remplit avec le liquide que l'on se propose d'analyser.

Pour remplir ces ampoules dont l'ouverture est capillaire, on commence par les chauffer à la lampe; on plonge ensuite leur pointe dans le liquide. Celui-ci se précipite dans l'ampoule dès que la température vient à s'abaisser ; si le liquide est très volatil, il se forme aussitôt des vapeurs qui chassent le liquide, ainsi que l'air qui pourrait rester dans l'ampoule : dans ce cas, le liquide ne remplit l'ampoule que lorsqu'elle est tout à fait froide.

Lorsque le liquide n'est pas très volatil, il n'en arrive d'abord dans l'ampoule qu'une petite quantité; on chauffe alors de nouveau l'ampoule, et lorsque le liquide qu'elle contient est en ébullition, on plonge de nouveau la pointe de l'ampoule dans le liquide qui s'introduit alors à mesure que celle-ci se refroidit.

Les ampoules étant ainsi remplies, on les pèse, on détermine la quantité de liquide qu'elles contiennent en prenant la différence entre le poids des ampoules avant et après l'introduction du liquide, puis on les introduit dans le tube à combustion.

Quand la substance n'est pas très volatile, la pointe de l'ampoule peut rester ouverte pendant la pesée; mais si le corps est très volatil, on ne pèse l'ampoule que lorsque sa pointe a été fermée à la lampe; avant de l'introduire dans le tube à combustion, on fait un léger trait avec une lime fine sur le col de l'ampoule, on en brise la pointe, et l'on fait tomber les deux parties dans le tube à combustion.

Pour faire l'analyse des substances liquides peu volatiles, comme les huiles, on les pèse dans des tubes, ou mieux dans des nacelles de verre, en ayant soin de faire pénétrer de l'oxyde de cuivre dans les tubes ou les nacelles ; sans cette précaution, il pourrait y rester une petite quantité de matière charbonneuse non brûlée.

Dans l'analyse des substances organiques liquides peu volatiles, nous conseillerons particulièrement l'emploi des nacelles de plomb ou d'étain qui fondent facilement sous l'influence de la chaleur et mettent les substances organiques en contact avec l'oxyde de cuivre.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Nous supposerons que l'on soumette à l'analyse une substance organique solide, comme le sucre.

On commence par faire rougir le creuset de Hesse qui contient l'oxyde de cuivre. Pendant cette calcination, on pèse avec soin le tube à chlorure de calcium, le condensateur de Liebig, et l'on pèse également, avec une

grande précision, une quantité de sucre qui peut varier entre 0gr,350 et 0gr,600. Cette substance est placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on la laisse dans l'étuve jusqu'au moment du mélange.

Le mortier est ordinairement placé sur une feuille de papier blanc glacé qui permet de recueillir les projections d'oxyde qui pourraient se faire au moment du mélange.

On met dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre encore très chaud, on la broie rapidement avec le pilon ; on l'introduit au moyen d'un entonnoir (pl. XLI, fig. 10) dans le tube à combustion en l'agitant dans tous les sens, on la met ensuite de côté. Cette première opération, que l'on nomme un *lavage*, a pour but d'enlever les traces d'humidité et de substances étrangères qui pourraient se trouver dans le mortier et dans le tube à combustion. On introduit dans le tube à combustion de A en A′ une petite quantité d'oxyde de cuivre ; quelques chimistes mettent dans cette partie du tube de l'oxyde de cuivre fin ; d'autres introduisent un mélange d'oxyde fin et de tournure de cuivre grillée, qui facilite la rentrée de l'air à la fin de l'opération.

On jette dans le mortier 30 ou 40 grammes d'oxyde de cuivre fin ; on fait tomber sur cet oxyde la substance pulvérisée en ayant le soin de *laver* à plusieurs reprises la petite capsule qui la contenait, avec de l'oxyde de cuivre. On mélange aussi exactement que possible l'oxyde de cuivre avec la substance en broyant sans comprimer; le mélange est versé ensuite dans une main de cuivre (pl. XLI, fig. 21) qui sert à introduire l'oxyde dans le tube à combustion : ce mélange se trouve dans le tube de A′ en C. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxyde qui sert à *laver* le mortier, le pilon et la main de cuivre ; on introduit l'oxyde qui a servi au lavage dans le tube de C en D; on achève de remplir le tube de D en E avec de l'oxyde de cuivre fin et chaud, jusqu'à 3 centimètres de son ouverture. On interpose quelquefois dans la colonne de D en E une certaine quantité de tournure de cuivre grillée qui divise la masse et facilite le passage du gaz.

Le tube à combustion étant ainsi disposé, on l'entoure d'une feuille de cuivre gratté.

Si le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre a été fait par une main exercée et avec une grande rapidité, l'oxyde de cuivre employé encore chaud n'a absorbé qu'une petite quantité d'eau que l'on peut souvent négliger. On frappe alors à plusieurs reprises le tube dans toute sa longueur et à plat, sur une table, de manière à faire sortir l'oxyde de la partie effilée A et à former dans toute l'étendue du tube, à la partie supérieure, une espèce de canal qui permette, à la fin de l'analyse, la rentrée de l'air.

Lorsque, pendant le mélange, l'oxyde de cuivre a absorbé, à l'air, de l'humidité, et que l'on tient surtout à déterminer avec précision la pro-

portion d'hydrogène contenue dans une substance organique, il est indispensable d'enlever, par une dessiccation préalable, l'humidité qui a été absorbée par l'oxyde.

On met alors le tube à combustion dans l'auge AB (pl. XLI, fig. 17); on le couvre dans toute sa longueur de sable chaud. Ce sable ne doit pas être chauffé à une température trop élevée, car la substance organique éprouverait un commencement de décomposition; il faut qu'une feuille de papier, mise dans la masse, en sorte sans être roussie.

Le tube à combustion communique avec un tube à chlorure de calcium CD par l'intermédiaire d'un bouchon, et ce tube à chlorure de calcium est lui-même en relation avec une petite pompe à main E. On aspire lentement l'air afin que l'oxyde de cuivre ne se trouve pas projeté dans l'intérieur du tube à chlorure de calcium. Lorsque le vide a été opéré une première fois, on ouvre le robinet R qui laisse rentrer dans le tube à combustion de l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium. Cette opération, étant répétée un certain nombre de fois, chasse toute l'humidité qui avait été absorbée par l'oxyde de cuivre.

Lorsque le mélange est ainsi desséché, on achève de monter l'appareil. On enlève le tube à combustion que l'on porte sur la grille; on entre le bouchon dans l'extrémité B du tube à chlorure de calcium; on adapte ce bouchon au tube à combustion; on joint l'extrémité du tube à chlorure de calcium A avec l'extrémité B du condensateur de Liebig, au moyen du tube de caoutchouc qu'on serre fortement avec du cordonnet de soie; on dispose, en un mot, l'appareil comme il est représenté planche XLI, figure 18.

Avant de mettre du charbon autour du tube à combustion, il est important de s'assurer que l'appareil ne présente pas de fuite. Dans ce but, on incline légèrement le condensateur F, et l'on approche un charbon de la boule de verre G, de manière à faire passer quelques bulles d'air dans les boules suivantes. En enlevant ensuite le charbon, le liquide remonte dans la boule et conserve un niveau constant si l'appareil ne perd pas; dans le cas contraire, le liquide se tient dans les deux branches de l'appareil au même niveau : dans ce dernier cas, il faudrait nécessairement remonter tout l'appareil. On place l'écran de tôle en H de manière à protéger la matière organique qui se trouve de D en B. Toutes ces précautions étant prises, on commence à chauffer avec précaution la partie E du tube, d'abord avec de petits charbons incandescents, et ensuite avec de plus gros.

L'air dilaté se dégage par l'extrémité I du condensateur; on recule l'écran H de 8 à 10 centimètres; on ajoute de nouveau du charbon, et l'on arrive ainsi à la partie qui contient la substance organique.

A ce moment, le dégagement du gaz, qui d'abord était lent, devient plus rapide; il se dégage en premier lieu un mélange d'acide carbo-

nique et d'air, qui bientôt est remplacé par de l'acide carbonique pur.

L'opérateur doit alors se laisser guider par l'appareil à boules qui fonctionne comme un véritable indicateur. Si le dégagement était trop rapide, il serait à craindre que l'acide carbonique ne fût pas absorbé entièrement ; il faudrait s'empresser d'ôter quelques charbons. Si le dégagement était lent, la combustion serait trop longue, et le tube de verre, soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur, finirait par s'affaisser sur lui-même et entrer en fusion.

Pendant la durée de l'analyse, qui dépasse rarement une heure ou une heure et demie, l'opérateur doit être continuellement occupé à surveiller la marche de son expérience ; un défaut de surveillance pourrait rendre l'analyse inexacte. Lorsque, par exemple, le tube est chauffé trop rapidement, les gaz carburés traversent l'oxyde de cuivre sans se décomposer complétement, et l'on constate la production de vapeurs blanches qui apparaissent dans les condensateurs ; il est inutile alors de continuer l'opération, car les résultats donnés par une pareille analyse seraient inexacts. L'opérateur doit apporter la plus grande attention à maintenir la partie du tube ED au rouge vif, afin que les gaz qui sortent traversent une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge. La partie du tube K qui sort du fourneau de 2 à 3 centimètres doit être assez chaude pour qu'on ait de la peine à la tenir avec les doigts, et pas assez cependant pour que le bouchon commence à brûler. On met toujours de A en B quelques charbons rouges, lorsque la combustion de la matière organique commence, afin que des matières goudronneuses ne se condensent pas dans cette partie de l'appareil, ce qui rendrait l'opération difficile à conduire.

Pendant la combustion, il faut incliner légèrement le condensateur de Liebig, de manière que la boule L soit plus élevée que la boule G : cette inclinaison se produit en plaçant un petit bouchon sous la boule M. On a remarqué que, dans cette position, le condensateur fonctionne avec plus de régularité.

Quand le tube à combustion est entièrement entouré de charbon et qu'il ne se dégage plus de gaz, on considère l'opération comme terminée. Alors, on active la combustion du charbon en agitant l'air avec un écran de carton (pl. XLI, fig. 13). Si le dégagement de gaz ne se manifeste plus, on met le condensateur à plat en élevant le bouchon qui le tenait incliné ; on enlève les charbons qui se trouvent en AB et l'on place un écran en B : le refroidissement qui résulte de ces opérations détermine une absorption qui fait monter la dissolution de potasse dans la boule G qui est assez grande, comme nous l'avons dit, pour contenir tout le liquide. On casse l'extrémité effilée du tube à combustion au moyen d'une pince (pl. XLII, fig. 2) : le niveau de la potasse retombe aussitôt ; on replace

le condensateur dans la position qu'il avait pendant la combustion, et l'on détermine une aspiration par l'extrémité I.

Cette aspiration se fait, soit directement en mettant l'extrémité I dans la bouche, soit en faisant communiquer cette extrémité avec un flacon à écoulement.

Cette dernière opération a pour but de remplacer par de l'air atmosphérique le mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui se trouve dans le tube lorsque l'analyse est terminée. Ces deux corps se condensent, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse. On fait passer l'air dans le tube jusqu'à ce que le gaz ne paraisse plus absorbé par la potasse, ce qui prouve qu'il ne reste plus d'acide carbonique dans le tube : l'expérience a démontré qu'il faut en faire passer environ un litre. Lorsqu'on détermine l'aspiration avec la bouche, on reconnaît que si la combustion a été opérée d'une manière complète, l'air que l'on introduit dans les poumons n'a aucune saveur ; lorsque cet air laisse, au contraire, une impression d'huile empyreumatique, c'est que la substance n'a pas éprouvé une combustion parfaite ; les résultats de l'analyse sont inexacts.

Pour tenir compte de la perte de poids qu'éprouve le condensateur à potasse, en raison de l'air qui le traverse et qui en sort saturé d'humidité, il est souvent utile de faire passer cet air dans un tube pesé contenant des fragments de potasse ou de chlorure de calcium. (M. Despretz.)

La combustion étant ainsi terminée, il ne reste plus qu'à détacher le tube à chlorure de calcium, ainsi que le condensateur de Liebig, à les porter dans la balance et à les peser quand ils sont froids : les augmentations de poids qu'ils ont subies font connaître les quantités d'acide carbonique et d'eau qui résultent de la combustion de la substance organique : ces nombres servent à calculer les quantités de carbone et d'hydrogène ; l'oxygène s'obtient par soustraction.

L'appareil de M. Liebig, tel que nous venons de le décrire, est applicable, dans la plupart des cas, à l'analyse des corps organiques, et donne des résultats fort exacts.

On comprend, toutefois, que plusieurs causes tendent à faire doser le carbone trop bas. Il peut d'abord rester dans le tube des traces de carbone non brûlé ; de plus, l'air sec qui traverse le tube à potasse entraîne toujours une certaine quantité d'humidité, et diminue ainsi l'augmentation de poids du tube à potasse. Cette cause d'erreur devient surtout appréciable lorsque le dégagement du gaz est trop rapide ou que la substance organique est azotée ; on y remédie complétement en plaçant en avant du condensateur à potasse un petit tube droit plein d'hydrate de potasse solide qu'on pèse avec le condensateur à boules.

De plus, l'air qui traverse l'appareil, au moment de l'aspiration, contient des traces d'acide carbonique dont le poids s'ajoute à l'acide

carbonique provenant de la combustion de la substance ; on peut obvier à ces inconvénients en introduisant, à l'aide d'un petit bouchon, l'effilure du tube à combustion dans un tube rempli de potasse caustique (pl. XLI, fig. 19).

M. Liebig a reconnu que certaines substances organiques ne peuvent être brûlées complétement avec l'oxyde de cuivre; il remplace alors cet oxyde par le chromate de plomb. Ce sel est employé comme l'oxyde de cuivre; avant de s'en servir, on le chauffe légèrement dans un creuset de platine ou de porcelaine, jusqu'à ce qu'il passe du jaune au brun; on le mélange avec la substance à analyser lorsque sa température est descendue au-dessous de 100°. Il est moins hygrométrique que l'oxyde de cuivre. Le chromate de plomb présente surtout de l'avantage dans l'analyse des substances organiques sulfurées ; le soufre qui se dégagerait en partie à l'état d'acide sulfureux, si l'on avait employé de l'oxyde de cuivre, reste dans le tube à l'état de sulfure de plomb.

Le chromate de plomb est employé également avec succès pour déterminer la quantité de carbone contenue dans les fontes, les aciers et les fers du commerce.

Lorsqu'une substance organique est difficile à brûler, nous avons dit qu'il peut rester du charbon dans le tube à combustion, soit à l'état de liberté, soit sous forme de carbure de cuivre; de plus, la potasse liquide laisse échapper une petite quantité d'acide carbonique ; l'air qu'on fait circuler dans l'appareil à la fin de l'expérience enlève de l'eau à la dissolution alcaline et en diminue le poids ; et enfin, dans l'analyse des substances organiques très hydrogénées, le tube à chlorure de calcium ne suffit plus pour absorber l'eau, et une partie de l'humidité vient se déposer dans le condensateur à potasse et en augmente le poids.

Pour obvier à ces inconvénients, MM. Dumas et Stas achèvent la combustion des matières organiques dans un courant d'oxygène ; ils remplacent le chlorure de calcium par l'acide sulfurique concentré, qui dessèche mieux les gaz, et ils mettent le condensateur de Liebig en communication avec un petit tube contenant de la potasse en morceaux, pour absorber les dernières traces d'eau et d'acide carbonique qui pourraient s'échapper de l'appareil à boules.

Nous allons indiquer avec quelques détails les modifications que MM. Dumas et Stas ont apportées au procédé de M. Liebig.

(Pl. XLII, fig. 1.) On introduit successivement dans un tube de verre très dur, de $0^m,80$ à 1 mètre de long, fermé par un bout, chauffé et refroidi dans un courant d'air sec :

1° Un mélange chaud de 2 à 3 grammes de chlorate de potasse fondu, et de 12 à 15 grammes d'oxyde de cuivre fortement calciné ;

2° 8 à 10 grammes d'oxyde de cuivre pur et chaud ;

3° Le mélange d'oxyde de cuivre et de la matière à analyser : comme

le tube à combustion est plus long que dans le procédé de M. Liebig, et surtout comme l'appareil se trouve rempli d'oxygène à la fin de l'opération, on peut opérer sur 1 gramme, 1gr,5 et même quelquefois sur 2 grammes de matière organique;

4° De l'oxyde de cuivre pur et chaud, ou bien mélangé à de la planure de cuivre oxydée par le grillage dans un moufle.

Le tube qui sert à condenser l'eau n'a pas la même forme que celui de M. Liebig : il est courbé en U et rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique monohydraté (pl. XLI, fig. 4) ; on a introduit en C un petit tube fermé à un bout et destiné à recevoir la plus grande partie de l'eau produite pendant l'analyse, ce qui permet de juger si la combustion a été complète. Cette eau ne doit avoir ni odeur, ni saveur; elle doit être sans action sur les réactifs colorés; il est facile de s'assurer, du reste, après l'expérience, si le liquide obtenu présente les propriétés de l'eau pure. Cette disposition permet de vider le petit tube C après chaque analyse, et permet d'employer pendant longtemps le même tube condensateur.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure, on procède à la combustion de la matière organique comme dans le procédé de M. Liebig. Lorsque la combustion est terminée, on chauffe avec précaution le mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre placé au bout du tube; l'oxygène qui se produit est pendant longtemps absorbé par le cuivre réduit ; mais lorsque les dernières traces de charbon ont été brûlées et que le métal est réoxydé complétement, l'oxygène se dégage et chasse du tube à combustion la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui s'y trouvent.

Quand l'expérience est terminée, on fait passer dans les appareils condensateurs de l'air sec pour enlever l'oxygène dont ils sont remplis; il ne reste plus qu'à peser les tubes qui ont absorbé les produits de la combustion.

Au lieu d'introduire dans le tube à combustion du chlorate de potasse dont il est souvent difficile de modérer la décomposition, M. Payen conseille de faire communiquer l'extrémité A du tube à combustion avec une petite cornue remplie de chlorate de potasse. L'appareil est alors disposé comme le représente la figure 6, planche XLII.

M. Deville a proposé une autre modification qui a été adoptée par plusieurs chimistes (pl. XL, fig. 6).

Le tube à combustion est terminé en pointe comme dans le procédé de M. Liebig. Lorsque la combustion est terminée, on ouvre cette pointe et on la met en communication, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un gazomètre rempli d'oxygène; ce gaz est desséché dans une série de flacons B, C, D. A défaut du gazomètre de M. Mitscherlich, on peut employer un flacon de verre de 8 à 10 litres. L'oxygène, à sa sortie du gazomètre, et avant d'arriver dans le tube à combustion, se débarrasse

de l'acide carbonique et de l'eau qu'il pourrait retenir, en passant à travers deux tubes dont l'un est rempli de potasse en morceaux et l'autre d'acide sulfurique concentré (pl. XLII, fig. 9).

Le gazomètre présente surtout l'avantage de régulariser à volonté le courant d'oxygène. Lorsque l'expérience est terminée, on déplace facilement l'oxygène contenu dans l'appareil, en ouvrant le tube qui communique directement avec le gazomètre et en aspirant par l'extrémité opposée.

Deuxième méthode de Gay-Lussac.

Pour compléter ce qui nous reste à dire de l'analyse des matières organiques non azotées, nous ferons connaître un appareil d'une construction particulière dont Gay-Lussac s'est servi pour vérifier l'équivalent du carbone déterminé par MM. Dumas et Stas, et qu'on peut aussi employer pour l'analyse des matières organiques (pl. XXXIX, fig. 1).

Le tube à combustion MQ est rempli d'oxyde de cuivre; le tube N à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau; les tubes O et P contiennent une dissolution de potasse et condensent l'acide carbonique. Pour faciliter l'absorption de l'acide carbonique, Gay-Lussac remplit ces tubes condensateurs de fragments de verre destinés à diviser les bulles de gaz.

Le gazomètre B débite de l'oxygène qui se dessèche dans le flacon J et dans le tube K en traversant de l'acide sulfurique concentré. La cornue A qui contient du chlorate de potasse produit de l'oxygène qui vient se rendre dans le gazomètre; le tube C sert à vider le gazomètre lorsqu'il est entièrement rempli d'eau. L'eau contenue dans le vase G peut arriver dans le gazomètre au moyen d'un siphon ou d'un robinet R.

Le tube à combustion MQ est ordinairement recouvert d'un lut argileux ou d'une feuille de clinquant, et peut, par conséquent, supporter une température élevée.

Lorsque l'appareil est disposé comme le représente la figure, on débouche le tube à combustion en Q et l'on y introduit la matière organique qui a été placée dans une nacelle de platine. On remet le bouchon Q et l'on commence à faire dégager de l'oxygène dans l'appareil; quand le gaz qui sort à l'extrémité du tube R rallume une allumette présentant encore quelques points en ignition, on chauffe le tube à combustion en laissant toujours dégager lentement l'oxygène.

On voit que, dans ce mode d'analyse, la combustion doit être complète, car elle est produite à la fois par l'oxyde de cuivre et l'oxygène pur : l'acide carbonique et l'eau se déterminent comme dans les procédés précédents, en prenant, avant et après l'expérience, le poids des tubes qui sont destinés à absorber ces deux corps.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par différents moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, la présence de l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse, ou avec un mélange de chaux et de potasse ; l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à la formation de cette base.

On peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin : il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé. (M. Lassaigue.)

Quand on chauffe avec de l'oxyde de cuivre une substance organique azotée, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bioxyde d'azote ou de vapeurs nitreuses. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient, en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui augmenterait son poids. Pour éviter cette cause d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centimètres plus longs que les tubes ordinaires ; on y introduit la substance et l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire ; seulement on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxydée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre est environ de 20 centimètres. Dans cet état, la surface du cuivre métallique est extrêmement poreuse ; elle décompose les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbe l'oxygène et régénère l'azote. On doit avoir soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

Dosage de l'azote.

On peut employer deux méthodes très différentes pour doser l'azote :

l'une consiste à doser cet élément à l'état gazeux ; dans l'autre on chauffe les substances organiques avec un excès d'alcali, de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine. Nous décrirons successivement ces méthodes.

On a proposé deux procédés pour doser l'azote en volume : l'un est dû à Gay-Lussac et à M. Liebig; il a pour but de faire connaître le rapport qui existe entre l'azote et l'acide carbonique dégagés ; il nécessite par conséquent la détermination préalable de la quantité de carbone contenue dans la substance ; l'autre permet d'apprécier directement la quantité d'azote contenue dans la matière organique : il est dû à M. Dumas.

Méthode de Gay-Lussac et de M. Liebig.

Le tube à combustion est long de 70 centimètres ; il est fermé par un bout sans être étiré en pointe. On met à l'extrémité de ce tube une couche d'oxyde de cuivre longue environ de 6 centimètres : on mêle 5 ou 6 décigrammes de substance avec l'oxyde de cuivre et l'on introduit ce mélange dans le tube. Il est à remarquer que, dans cette analyse, il n'est pas nécessaire de connaître le poids de la substance : on *lave* le mortier avec de l'oxyde de cuivre que l'on verse ensuite dans le tube ; on achève de remplir avec de la tournure de cuivre qui doit occuper une longueur de 15 à 20 centimètres environ. On adapte au tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, et qui plonge dans une cuve à mercure. Le tube à combustion est chauffé d'avant en arrière, en ayant soin de maintenir toujours à une température rouge la colonne de cuivre métallique, puis on laisse perdre les premières parties de gaz qui se dégagent. Quand on pense que le quart environ de la substance organique a déjà été décomposé, et que le gaz provenant de la combustion a chassé l'air qui se trouvait dans le tube, on recueille dans une série de petits tubes gradués le mélange gazeux qui se dégage et qui est uniquement formé d'azote et d'acide carbonique. Ce mélange est facilement analysé au moyen de la potasse ; on reconnaît que l'azote et l'acide carbonique s'y trouvent dans des proportions qui ne varient pas sensiblement.

Ces observations suffisent pour calculer la quantité d'azote que contient la substance à analyser.

Le rapport en volume de l'acide carbonique et de l'azote exprime en effet directement le rapport existant entre les nombres d'équivalents de carbone et d'azote contenus dans la substance à analyser : puisqu'on sait que chaque équivalent de carbone en brûlant produit 2 volumes d'acide carbonique, et qu'un équivalent d'azote correspond lui-même à 2 volumes.

Si, par exemple, l'analyse indique dans le mélange gazeux 50 pour 100 d'acide carbonique, c'est que la substance contient le même nombre d'équivalents d'azote et de carbone.

La méthode que nous venons de décrire donne en général, pour l'azote, un nombre trop fort, parce qu'il reste presque toujours dans le tube à combustion des traces d'air atmosphérique qui augmentent le volume du gaz non absorbable par la potasse.

Ce procédé, avec les modifications qu'on y a introduites dans ces dernières années, peut maintenant donner des résultats d'une grande exactitude.

On prend un tube à combustion de 40 centimètres de longueur et de 3 centimètres de diamètre intérieur. On étrangle ce tube à l'une de ses extrémités ; on y introduit ensuite un mélange formé de 5 centigrammes du corps à analyser et de 5 grammes d'oxyde de cuivre calciné. On place au-dessus de ce mélange une petite quantité de tournure de cuivre réduite par l'hydrogène ; puis on étrangle l'autre bout du tube, à 20 centimètres environ de la place occupée par la tournure de cuivre.

Le tube étant ainsi disposé, l'une de ses extrémités est mise en communication avec un appareil pouvant fournir un courant de gaz hydrogène sec, l'autre est adaptée à une pompe qui permet de faire le vide. Après avoir laissé passer quelque temps le gaz hydrogène, on ferme le robinet de la pompe, on enlève le bouchon du flacon où se produit l'hydrogène pour donner une issue à ce gaz, et l'on détache le tube de l'appareil à hydrogène en faisant arriver sur l'étranglement le dard d'un chalumeau.

On fait le vide en soulevant à plusieurs reprises le piston de la pompe; enfin, on ferme à la lampe l'autre extrémité du tube.

Pour empêcher que le verre ramolli ne cède à la pression des gaz qui doivent se développer dans l'intérieur du tube, on le recouvre d'une couche de plâtre; on entoure même ce plâtre d'un tube de tôle qui se compose de deux demi-cylindres maintenus par des fils de fer.

Après avoir incliné le tube pour ramener le mélange au milieu, on le place sur une grille à analyse, et on le chauffe avec précaution.

Lorsque la combustion, qui dure en général une heure, est achevée, on laisse refroidir le tube, on en casse la pointe, et l'on recueille le mélange d'acide carbonique et d'azote qu'il contient dans une éprouvette graduée remplie de mercure. Ce mélange est analysé, comme nous l'avons dit précédemment, au moyen de la potasse caustique. (M. BUNSEN.)

Méthode de M. Dumas.

Le procédé que l'on suit généralement pour doser l'azote des substances organiques est dû à M. Dumas : il consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à

combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. Le volume de l'azote ainsi obtenu permet de déterminer facilement son poids (pl. XXXIX, fig. 4).

On introduit dans un tube AE de 90 centimètres environ une certaine quantité de bicarbonate de soude que l'on place de A en B.

Le bicarbonate de soude a été pour la première fois employé dans l'analyse organique par M. O. Henry.

On met de B en C l'oxyde de cuivre pur.

Le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique est placé de C en D.

De D en E se trouve le cuivre métallique réduit par l'hydrogène.

Le tube à combustion communique avec un tube de verre G de 90 centimètres, qui vient se rendre dans une petite cuve à mercure J, sur laquelle est placée une éprouvette qui contient en K une dissolution concentrée de potasse.

On a placé entre le tube à combustion et le tube de dégagement une petite pompe L destinée à faire le vide dans l'appareil.

Dans ce procédé d'analyse, il est indispensable d'enlever tout l'air contenu dans l'appareil : le bicarbonate de soude, qui est placé à l'extrémité du tube, se décomposant sous l'influence d'une température peu élevée, dégage facilement de l'acide carbonique qui chasse en grande partie l'air du tube ; la pompe aspirante enlève les dernières traces d'air qui auraient pu rester.

Quand l'appareil est disposé, on commence par faire le vide au moyen de la pompe L ; le mercure monte dans le tube I, et le niveau doit y rester stationnaire si l'appareil ne perd pas. On chauffe alors une partie du bicarbonate de soude placé de A en B ; on dégage ainsi de l'acide carbonique, qui remplit le tube à combustion : on fait de nouveau le vide, et l'on recommence cette manœuvre plusieurs fois jusqu'à ce qu'en recevant dans de petits tubes le gaz qui se dégage, et en l'essayant à part, on ait constaté qu'il est entièrement absorbable par la potasse. C'est alors qu'il faut approcher l'éprouvette K et commencer la combustion.

On chauffe d'abord la colonne de cuivre qui s'étend de F en E, et l'on arrive lentement au mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre.

Quelques charbons, placés de C en B au commencement de l'expérience, empêchent les produits volatils de se condenser dans la partie froide du tube qui contient le bicarbonate de soude.

Lorsqu'il n'arrive plus de gaz dans l'éprouvette, on chauffe le bicarbonate de soude qui a été mis en réserve ; il se produit de l'acide carbonique qui chasse l'azote contenu dans l'appareil et le fait arriver dans l'éprouvette graduée. On retire la cloche K, on la porte sur la cuve à eau ; le mercure qui s'y trouve est remplacé par de l'eau : on mesure l'azote en le considérant comme saturé d'humidité, et l'on fait les correc-

tions relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Après avoir mesuré l'azote, on doit toujours s'assurer qu'il n'est pas mélangé de bi-oxyde d'azote, car la présence de ce corps occasionnerait une erreur. On sait, en effet, que le bi-oxyde d'azote ne contient que la moitié de son volume d'azote. Pour constater la présence du bi-oxyde d'azote, on peut sentir le gaz, ou mieux le mettre en contact avec de l'oxygène qui produit, comme on le sait, des vapeurs rutilantes en se combinant avec ce gaz.

On peut, du reste, apprécier la proportion du bi-oxyde d'azote en laissant le gaz en contact pendant un certain temps avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Dans la disposition de l'appareil que nous venons de décrire; nous avons dit qu'on faisait usage d'une petite pompe destinée à enlever les dernières traces d'air qui pourraient rester dans les tubes. Lorsqu'on introduit à l'extrémité du tube à combustion une quantité de bicarbonate de soude assez considérable, on peut supprimer la pompe, parce que l'acide carbonique dégagé déplace tout l'air atmosphérique : l'appareil est alors beaucoup plus simple, puisqu'il se compose d'un tube à combustion et d'un petit tube à recueillir les gaz qui plonge dans une cuve à mercure.

Dosage de l'azote par le procédé de MM. Will et Warrentrapp.

Dans ces derniers temps, MM. Will et Warrentrapp ont fait connaître un nouveau procédé de dosage de l'azote, qui diffère de ceux qui ont été décrits jusqu'à présent, en ce que l'azote, au lieu d'être apprécié par son volume, est dosé directement en poids.

Ces chimistes déterminent l'azote d'une matière organique en la décomposant par la chaleur en présence d'un alcali en excès ; ils se sont assurés que, dans ce cas, tout l'azote de la matière organique se transforme en ammoniaque. Ils recueillent ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique concentré ; le chlorhydrate d'ammoniaque est ensuite précipité par le bichlorure de platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque, et la quantité de ce sel double indique la proportion d'azote contenue dans la substance organique.

Quand un corps est très riche en azote, comme l'acide urique, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse; mais la formation de ces composés cyanurés n'influe pas sur l'exactitude de l'analyse; car, en les chauffant avec une quantité suffisante d'hydrate de potasse ou de soude, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

Les auteurs de ce procédé ont reconnu, du reste, qu'il n'est pas ap-

plicable aux matières qui contiennent l'azote sous forme d'une combinaison oxygénée.

MM. Will et Warrentrapp ont vu que la matière alcaline qui décompose le mieux les substances azotées est celle que l'on obtient en calcinant dans un creuset 1 partie d'hydrate de soude avec 2 parties de chaux vive.

On opère ordinairement sur 3 décigrammes de matière organique, que l'on mélange dans un mortier de porcelaine, légèrement chauffé d'avance, avec un grand excès de chaux sodée.

On introduit ce mélange de A en D dans un tube effilé qui ressemble en tous points à celui qu'emploie M. Liebig, mais qui doit être plus large (pl. XLI, fig. 2). On met de D en B un tampon d'amiante rougi qui s'oppose à la projection de la poudre alcaline dans l'appareil condensateur.

Le tube à boules C contient de l'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,13.

La combustion est conduite comme dans une analyse ordinaire; lorsque le tube a été porté au rouge et que le dégagement du gaz a cessé, on brise la pointe effilée du tube, et l'on aspire assez d'air pour chasser toute l'ammoniaque contenue dans l'appareil. Pour effectuer cette aspiration, afin d'éviter que les vapeurs d'acide chlorhydrique ne s'introduisent dans les poumons, on emploie ordinairement un tube aspirateur qui contient dans son intérieur quelques fragments de potasse.

Il est indispensable de prolonger l'opération jusqu'à ce que la masse qui se trouve dans le tube soit entièrement blanche, afin de détruire les composés cyanurés.

Le liquide contenu dans la boule est décanté dans une capsule : on lave l'appareil condensateur avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout facilement les goudrons ; le liquide que l'on obtient ainsi est mélangé avec un grand excès de bichlorure de platine, la liqueur est évaporée à sec, et le résidu doit être lavé avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le chlorure de platine employé en excès, et ne dissout pas le chlorure double.

On dessèche le précipité ammoniaco-platinique à la température de 100°, et on le pèse. 2,787 parties de ce sel double correspondent à 175 d'azote.

Ce procédé de dosage de l'azote présente l'avantage de faire entrer ce gaz, qui possède un équivalent léger, dans un composé dont le poids, représenté en équivalents, est, au contraire, très considérable. Cependant, dans le plus grand nombre des cas, on dose l'azote en le recueillant à l'état de liberté.

Méthode de M. Péligot.

La méthode de MM. Will et Warrentrapp est d'une exécution longue, à cause de l'évaporation au bain-marie qu'il faut faire subir au sel de platine ; de plus, le lavage de ce chlorure double est quelquefois rendu

imparfait par la présence des carbures d'hydrogène liquides qui se forment pendant la combustion de la substance azotée, et qui ne se séparent que difficilement par l'alcool ou l'éther. On sait, en outre, combien il est difficile de peser exactement un composé pulvérulent comme le chloroplatinate d'ammoniaque, qui absorbe rapidement l'humidité de l'air.

Les modifications que M. Péligot a apportées à la méthode de MM. Will et Warrentrapp consistent :

1° A introduire au fond du tube dans lequel la matière azotée est mélangée avec la chaux sodée, environ 1 gramme d'acide oxalique cristallisé qui, en présence du mélange alcalin, se décompose à la fin de l'opération en donnant un dégagement d'hydrogène pur qui chasse les gaz provenant de la fin de la combustion, et remplace, par conséquent, le courant d'air qu'on fait passer par aspiration dans la méthode de MM. Will et Warrentrapp.

2° A faire arriver l'ammoniaque qui provient de la combustion de la matière azotée dans l'appareil condensateur à boules contenant, au lieu d'acide chlorhydrique, un volume connu d'acide sulfurique titré ; au moyen d'une liqueur alcaline également titrée, on détermine la quantité d'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique. Cet *essai* donne la quantité d'azote fournie par la substance soumise à l'analyse.

L'acide sulfurique titré que M. Péligot emploie se compose de 61gr,250 d'acide pur (SO^3,HO) et d'une quantité d'eau suffisante pour faire un litre de liqueur. On a soin de mesurer cette liqueur lorsqu'elle est à la température ordinaire. 100 centimètres cubes de ce liquide équivalent à 2gr,120 d'ammoniaque, et par conséquent à 1gr,750 d'azote.

On introduit dans l'appareil condensateur 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré mesurés à l'aide d'une pipette graduée ; la pointe de cette pipette est effilée, de sorte que le liquide peut être versé dans le tube à boules sans en mouiller les parois. Cet appareil étant mis en communication avec le tube à combustion, on conduit l'opération comme à l'ordinaire : quand le mélange de la substance azotée et de la chaux sodée est devenu blanc, on chauffe l'extrémité du tube ; l'acide oxalique se décompose en donnant du carbonate de soude qui reste dans le tube, et de l'hydrogène pur qui se dégage et qui remplit l'appareil. En essayant d'enflammer le gaz qui se dégage à la fin de l'opération, on constate que celle-ci est terminée.

On verse dans un verre à pied l'acide sulfurique, en partie saturé par l'ammoniaque, qui se trouve dans le tube condensateur ; on lave ce tube avec de l'eau qu'on ajoute à la liqueur acide.

On a préparé d'avance une liqueur alcaline en broyant de la chaux éteinte avec une dissolution étendue de sucre, qui dissout beaucoup plus de chaux que l'eau pure, et qui offre les propriétés alcalines de cette base.

Cette dissolution se conserve sans altération dans un flacon bouché à l'émeri. On en prépare quelques litres à la fois et on l'étend, en tâtonnant, d'une quantité d'eau telle qu'étant introduite dans la burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube qui sert aux essais de cuivre par le procédé de M. Pelouze, il faille en employer un peu moins d'une burette pour saturer 10 centimètres cubes de l'acide sulfurique titré, comme il a été dit ci-dessus.

On détermine d'une manière exacte le titre de cette liqueur alcaline en versant dans un verre à pied 10 centimètres cubes d'acide titré qu'on prend avec la même pipette graduée, et en notant le volume de sucrate de chaux qu'il faut employer pour amener au bleu le liquide acide qu'on a étendu de beaucoup d'eau et qu'on a coloré avec quelques gouttes de teinture de tournesol. Comme cet essai importe beaucoup pour l'exactitude de l'opération, on a soin de le répéter à chaque nouveau dosage d'azote, quand ces dosages sont faits à des intervalles un peu éloignés. Quelques minutes suffisent d'ailleurs pour l'exécuter.

L'acide sulfurique qui a servi à condenser l'ammoniaque étant étendu de 60 à 100 centimètres cubes d'eau (afin d'éviter la précipitation du sulfate de chaux), et coloré en rouge par quelques gouttes de teinture de tournesol, on y verse la dissolution titrée du sucrate de chaux contenue dans la burette graduée, jusqu'à ce que la teinte de la liqueur vire au bleu. On lit sur la burette le nombre de divisions qui représente le volume de liquide employé pour arriver à ce résultat.

Comme on a déterminé par un essai préalable la quantité de sucrate de chaux qui sature exactement 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pris à l'état normal, en retranchant de cette quantité celle qu'on a trouvée pour l'acide qui a condensé l'ammoniaque, on obtient le volume de la dissolution acide qui a été saturée par ce dernier corps, et, par suite, le poids de l'azote qu'il représente.

Nous citerons comme exemple la détermination de l'azote de l'oxamide.

Supposons qu'on ait brûlé $0^{gr},417$ de cette substance.

10 centimètres cubes d'acide sulfurique *normal* saturent 33,5 divisions de sucrate de chaux.

10 centimètres cubes du même acide saturent, après la combustion, 8,2 divisions de la même liqueur alcaline.

$33,5 - 8,2 = 25,3$ divisions qui représentent le volume de la liqueur acide qui a été saturée par l'ammoniaque.

Au moyen de la proportion suivante :

$$33,5 : 10 :: 25,3 : x,$$
$$x = 7,55,$$

on trouve que des 10 centimètres cubes d'acide normal employés, 7,55 ont été saturés par l'ammoniaque ; or, comme 10 centimètres cubes

de cet acide normal équivalent à 0gr,175 d'azote, les 7cc,55 représentent 0gr,13212 de ce même corps ; en divisant ce dernier nombre par le poids de la substance employée, 0gr,417, on trouve que 100 d'oxamide ont fourni 31,6 d'azote. La quantité théorique d'azote contenue dans l'oxamide est 31,7 pour 100 (1).

Le procédé que nous venons de décrire n'est pas applicable aux composés qui renferment une partie ou la totalité de leur azote sous la forme d'acide azotique ou hypo-azotique, ou d'un autre composé oxygéné de l'azote, attendu que ces corps, chauffés en présence de la chaux sodée, ne laissent pas dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque. Pour les autres substances azotées, ce mode d'analyse présente l'avantage d'être à la fois beaucoup plus rapide, moins coûteux et souvent plus exact que le procédé qui consiste à doser l'azote sous forme gazeuse, qui, à moins de très grands soins, fournit presque toujours un peu plus de gaz que n'en doit donner la substance soumise à l'analyse.

Cet excès de gaz, qui est tantôt du bi-oxyde d'azote, tantôt de l'hydrogène, quelquefois de l'azote provenant de l'air contenu ou rentré dans le tube quand celui-ci n'a pas été exactement purgé d'air, ou que le vide ne s'y conserve pas bien, exerce peu d'influence sur le dosage de l'azote lorsque la substance contient 15 à 16 pour 100 d'azote au moins, car il produit seulement une erreur de quelques millièmes, qu'on peut négliger ; mais cette influence devient, au contraire, considérable lorsqu'il s'agit de substances organiques qui, comme les engrais ou comme les végétaux alimentaires, contiennent seulement quelques centièmes d'azote qui servent à calculer la quantité de substance azotée que renferment ces engrais : cette cause d'erreur, portant sur une faible quantité de gaz, peut produire une très grande perturbation dans les résultats qu'on déduit de l'analyse.

On a proposé dans ces derniers temps une méthode plus expéditive.

On fait absorber le gaz ammoniac qui provient de la combustion par une quantité de sulfate de zinc anhydre dont le poids est connu. L'augmentation de poids que subit le sulfate de zinc est précisément le poids du gaz ammoniac dégagé pendant la combustion.

On place le sulfate de zinc dans un tube en U dont on détermine le poids. Pour éviter que l'humidité et les carbures d'hydrogène huileux qui se dégagent pendant l'opération ne viennent augmenter le poids du sulfate de zinc, on place, entre le tube à combustion et le tube à sulfate de zinc, un tube en U qui contient, dans l'une de ses branches, des fragments de potasse caustique, et dans l'autre des rognures de caoutchouc.

(1) Nous devons rappeler ici que dans l'année 1846, à l'occasion de l'analyse du chlorure d'azote, M. Bineau avait fait connaître le principe de la *méthode ammonimétrique*.

Il est bon, pour qu'il ne reste pas d'ammoniaque dans ce tube, de l'entretenir à une température de 70° en le plaçant dans un bain-marie.

Lorsque la combustion est achevée, on pèse de nouveau le tube qui contient le sulfate de zinc; l'augmentation de poids qu'il a subie est précisément le poids du gaz ammoniac dégagé pendant la combustion.

Dosage du chlore.

Nous avons dit précédemment que les substances organiques peuvent contenir quelquefois du chlore; les propriétés de ce corps ne sont pas apparentes, elles sont dissimulées comme dans les chlorates; une substance organique chlorée ne précipite pas l'azotate d'argent. Pour doser le chlore, il faut nécessairement décomposer la matière organique en présence d'un corps qui puisse retenir le chlore.

C'est toujours la chaux qu'on emploie pour atteindre ce but.

La chaux contient souvent du chlorure de calcium qui provient surtout des cendres avec lesquelles elle se trouve mêlée dans sa préparation. Pour la purifier, on l'éteint dans l'eau et on lave l'hydrate ainsi obtenu jusqu'à ce que les eaux de lavage neutralisées par l'acide azotique pur cessent de se troubler avec l'azotate d'argent. Il ne reste plus qu'à calciner l'hydrate de chaux avant de l'employer à l'analyse des matières organiques chlorées.

Lorsque la matière chlorée est solide, on la mélange avec de la chaux, et on la calcine en présence de cette base; lorsqu'elle est volatile, on l'introduit dans une petite ampoule et on la réduit en vapeurs que l'on fait passer sur des fragments de chaux pure préalablement chauffés et placés dans un tube de verre. La matière organique se détruit, et le chlore forme du chlorure de calcium. On dissout alors la chaux dans l'acide azotique pur, on filtre la liqueur pour séparer le charbon, et l'on précipite par l'azotate d'argent. Le poids du chlorure d'argent fait connaître la proportion de chlore qui se trouve dans la substance à analyser.

Quand les corps organiques contiennent beaucoup de chlore, en les brûlant avec de l'oxyde de cuivre ils produisent du chlorure de cuivre volatil qui se condense dans le tube à chlorure de calcium. On évite cet inconvénient en brûlant les substances organiques chlorées avec du chromate de plomb.

Dosage du soufre.

Le soufre entre dans la composition de quelques matières organiques parmi lesquelles nous citerons les essences d'ail et de moutarde, la sinapisine, la taurine, la cystine, et plusieurs bases organiques nouvelles. On

le rencontre aussi en petite quantité dans la plupart des matières animales, telles que l'albumine, la fibrine, etc.

Pour déterminer la proportion de soufre contenue dans une matière organique, on fait toujours passer cet élément à l'état d'acide sulfurique qu'on combine ensuite avec la baryte. Le poids du sulfate de baryte permet de calculer celui du soufre.

Les comburants qu'on emploie ordinairement pour oxyder le soufre sont l'acide azotique concentré, ou un mélange de cet acide et de chlorate de potasse. Quelquefois on brûle la matière organique avec un mélange de carbonate de potasse et de nitre ou de chlorate de potasse. Le résidu dissous dans l'eau, et sursaturé par l'acide azotique, est précipité par un excès de chlorure de baryum.

On introduit dans la partie fermée d'un tube à combustion :

1° $0^{gr},08$ environ d'un mélange formé de 8 parties de chlorate de potasse et de 1 partie de carbonate de potasse.

2° Un mélange intime des mêmes sels avec la matière à analyser.

3° $0^{gr},08$ du mélange employé en premier lieu.

Il est bon d'entremêler la masse de fragments de verre pour faciliter le passage des gaz provenant de la combustion.

On place ensuite le tube sur une grille à analyse, et on le chauffe en commençant par la partie ouverte.

Lorsque la combustion est achevée, on ferme le tube à la lampe; puis on introduit l'extrémité encore chaude dans un vase qui contient de l'eau distillée. Elle se brise immédiatement et le tube se vide dans l'eau.

Lorsque la masse est dissoute, on acidule la liqueur par de l'acide azotique pur; on filtre, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

Ces analyses présentent d'assez grandes difficultés, quand la substance sulfurée est volatile, ou qu'elle donne naissance, en se décomposant, à des corps volatils qui contiennent du soufre.

Dans ce cas, on place d'abord du chlorate de potasse dans la partie fermée d'un tube à combustion. On met la substance dans une ampoule, et l'on introduit cette ampoule dans le tube en ayant soin d'en tourner l'ouverture du côté du chlorate de potasse. Ensuite, on achève de remplir le tube avec du carbonate de potasse.

On commence par faire rougir la colonne de carbonate de potasse, puis on y fait arriver lentement les vapeurs de la substance à analyser. Le soufre transforme le carbonate de potasse en un mélange de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite de potasse.

Lorsque la matière est totalement volatilisée, on chauffe le chlorate de potasse; il se produit ainsi un courant d'oxygène qui transforme les sulfures, sulfites et hyposulfites en sulfate de potasse.

On fait ensuite dissoudre la masse dans l'eau ; on acidule cette liqueur

par l'acide chlorhydrique pur; puis on précipite par le chlorure de baryum.

On a proposé aussi, pour doser le soufre contenu dans les matières organiques, d'opérer la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre.

Dans cette opération, le soufre passe à l'état de sulfate de cuivre; on dissout ce sel dans l'eau, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

On mélange la substance organique avec l'oxyde de cuivre, et on l'introduit dans un tube à combustion ordinaire.

On effile l'extrémité de ce tube, et on la recourbe à angle obtus. On adapte ensuite à cette partie effilée un appareil à boules, semblable à celui qu'emploient MM. Will et Warrentrapp dans leur dosage d'azote.

Cet appareil contient une dissolution de potasse destinée à absorber l'acide sulfurique qui pourrait se dégager du tube pendant la combustion.

Lorsque l'opération est terminée, on verse doucement la potasse dans une dissolution chaude de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique. On ajoute à cette liqueur le contenu du tube. On fait bouillir pendant quelques instants; puis on précipite par le chlorure de baryum.

(M. Heintz.)

Il est des cas où l'on peut doser en même temps le soufre, le carbone et l'hydrogène contenus dans une matière organique. C'est ce qui a lieu pour la cystine.

On brûle alors la substance par l'oxyde de cuivre dans l'appareil ordinaire; le soufre passe à l'état de sous-sulfate de cuivre qu'on retrouve mêlé avec l'excès d'oxyde. Mais quelquefois une partie du soufre passe pendant la combustion à l'état d'acide sulfureux. Pour éviter que cet acide sulfureux ne vienne se dissoudre dans le condensateur à potasse et en augmenter le poids, on place entre le tube à chlorure de calcium et le condensateur à potasse un petit tube de 15 à 20 centimètres de long. Ce tube contient un mélange de borax et d'acide plombique qui retient l'acide sulfureux sans absorber l'acide carbonique.

On peut aussi, pour doser le soufre des substances organiques, se servir de l'appareil de M. Bunsen. (Voy. au Dosage de l'azote.)

On mélange la matière avec de l'oxyde de cuivre. On introduit ce mélange dans le tube, puis on fait passer dans ce tube un courant de gaz oxygène pur.

On ferme à la lampe les extrémités de l'appareil; on l'enduit de plâtre; puis on le maintient à une température modérée.

Le soufre se transforme en sulfate de cuivre. Lorsque l'opération est terminée et que le tube est refroidi, on traite par l'eau le mélange qu'il renferme. On acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique; puis on précipite par le chlorure de baryum. (M. Heintz.)

Pour doser le soufre des substances albuminoïdes, on les mélange

avec un excès d'azotate de baryte, et l'on ajoute dans ce mélange une quantité d'acide azotique suffisante pour lui donner la consistance d'une pâte.

On chauffe la masse au bain de sable jusqu'à ce qu'elle se soit décolorée.

Ensuite on la fond dans une capsule de platine.

Lorsqu'elle est refroidie, on la traite à chaud par de l'acide acétique, pour dissoudre le carbonate de baryte qui a pu se former au contact de l'air.

Il ne reste plus alors que le sulfate de baryte, dont il est facile d'évaluer le poids. (M. VEIDENBUSCH.)

Lorsque les substances organiques ne renferment qu'une petite quantité de soufre, on dose cet élément de la manière suivante :

On humecte légèrement d'eau les matières à analyser, puis on les chauffe avec de la potasse dans une capsule d'argent. Lorsque la masse est fondue, on projette peu à peu de l'azotate de potasse dans la capsule. On élève ensuite la température jusqu'à ce que le mélange soit complétement décoloré.

On laisse refroidir, puis on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique étendu, et on le précipite par le chlorure de baryum.

Dosage du phosphore.

On doit, comme pour le dosage du soufre, brûler la matière organique qui contient du phosphore, avec un excès de nitre et de carbonate de potasse ; la masse est reprise par l'acide azotique, la liqueur acide contient le phosphore à l'état d'acide phosphorique. Pour déterminer la proportion de cet acide, on fait dissoudre une quantité connue de fer pur dans de l'acide azotique, et l'on traite la liqueur par un excès d'ammoniaque, qui précipite à la fois le peroxyde de fer et le phosphate de fer.

On connaît la quantité d'oxyde de fer que donne la proportion de fer employée ; l'augmentation de poids du précipité produit par l'ammoniaque est due à l'acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique fait connaître la proportion du phosphore. (M. BERTHIER.)

On peut aussi calciner la substance avec un excès de nitre et de potasse, dissoudre le résidu dans de l'acide azotique, et ajouter à la dissolution un excès d'ammoniaque et de sulfate de magnésie. Il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. On lave ce précipité à l'eau ammoniacale, puis on le calcine.

Cette calcination le transforme en pyrophosphate de magnésie.

100 parties de pyrophosphate de magnésie contiennent 28,57 parties de phosphore.

Dosage des métaux.

Les composés organiques contiennent souvent des métaux.

Le dosage de ces métaux s'effectue par les mêmes procédés que ceux qu'on emploie en chimie minérale.

Il est avantageux, dans la plupart des cas, de détruire la matière organique par la calcination. On retrouve le métal, son oxyde ou son carbonate, dans le résidu.

L'incinération d'un composé organique qui contient des matières minérales exige des précautions sur lesquelles nous croyons devoir insister, car une calcination opérée à une température trop élevée peut déterminer :

1° La volatilisation des chlorures alcalins ;

2° Celle de certains métaux ;

3° La décomposition des sulfates ou des phosphates.

On a proposé différentes méthodes pour remédier à cet inconvénient :

1° On calcine la substance dans un moufle chauffé au rouge sombre. La porte de ce moufle est laissée entr'ouverte, afin que l'air puisse y pénétrer librement.

De cette façon on opère la combustion complète de la matière organique sans volatiliser la moindre trace de la partie minérale.

(M. Erdmann.)

2° On carbonise légèrement la matière organique dans une capsule de platine. On arrose le résidu avec de l'eau de baryte, et l'on évapore à sec. On calcine ensuite la masse dans un moufle chauffé au rouge sombre.

Cette addition de baryte a pour effet de donner de la porosité au résidu de la calcination et d'en faciliter l'incinération. (M. Strecker.)

3° On mélange la matière avec de la mousse de platine, et l'on opère la calcination dans une capsule de platine, au moyen d'une lampe à alcool.

(M. H. Rose.)

On a remarqué que l'incinération des substances organiques qui contiennent des matières minérales est d'autant plus difficile que ces dernières s'y trouvent en moindre quantité. (M. Strecker.)

Dosage de la potasse, de la soude, de la baryte, de la strontiane, de la chaux et de la magnésie.

La potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie contenues dans un composé organique se dosent à l'état de sulfates.

On opère la calcination du composé organique dans un creuset de platine. On verse avec soin, sur les cendres, quelques gouttes d'un

mélange formé d'acide azotique et d'acide sulfurique étendus. On évapore doucement à sec, et l'on calcine de nouveau pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Dosage du manganèse, du cobalt, du nickel, de l'antimoine et de l'uranium.

Le manganèse, le cobalt, le nickel et l'uranium laissant pour résidu de leur calcination à l'air des oxydes de composition variable, il serait impossible d'apprécier la quantité de métal qui existe dans le composé organique, si l'on ne ramenait ces divers oxydes à l'état métallique, ou, du moins, à un degré d'oxydation parfaitement déterminé.

Dans ce but, après avoir calciné le composé dans une nacelle de platine, on place cette nacelle dans un tube de porcelaine où arrive un courant d'hydrogène.

On chauffe ce tube au rouge, et les oxydes se réduisent.

Le manganèse et l'uranium sont ramenés à l'état de protoxydes; le cobalt et le nickel, à l'état métallique.

Le même traitement s'applique aux sels d'antimoine; seulement on opère dans des nacelles de porcelaine pour éviter que l'antimoine réduit n'attaque le platine.

Dosage du fer, du chrôme et du cuivre.

Pour doser le fer, le chrôme et le cuivre, on calcine le composé organique. On arrose les cendres avec quelques gouttes d'acide azotique, pour détruire les dernières traces de charbon qu'elles pourraient contenir, et l'on calcine de nouveau.

On obtient ainsi les oxydes Fe^2O^3, Cr^2O^3, et CuO.

Dosage du zinc.

Les sels de zinc exigent plus de précautions. On opère la calcination à une température aussi basse que possible, pour éviter la volatilisation du zinc que le charbon a pu ramener à l'état métallique.

On arrose ensuite le résidu avec de l'acide azotique pour détruire le charbon qu'il pourrait contenir, puis on le chauffe au rouge.

On obtient ainsi l'oxyde ZnO.

Dosage de l'étain et du bismuth.

Pour doser l'étain et le bismuth, on calcine les composés dans des creusets de porcelaine. On obtient ainsi les deux oxydes SnO^2 et Bi^2O^3, qui sont pesés directement.

Dosage du plomb.

Le dosage du plomb s'effectue de différentes manières :

1° On peut calciner le composé dans un creuset de porcelaine. Le résidu se compose de plomb métallique et d'oxyde. On arrose ce résidu avec de l'acide azotique, et on le calcine pour le transformer en protoxyde de plomb PbO, dont il est facile d'apprécier le poids.

2° On peut aussi, après avoir pesé le résidu de la calcination, traiter ce résidu par de l'acide acétique. L'oxyde seul se dissout.

On décante l'acétate de plomb qui s'est formé ; on lave deux ou trois fois le métal avec de l'eau distillée, on le sèche, et on le pèse.

La différence qui existe entre le poids du résidu et le poids du métal représente précisément le poids de l'oxyde.

On peut ainsi connaître le poids total du métal engagé dans la combinaison.

On a proposé aussi d'arroser le résidu de la calcination avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

Le poids du sulfate de plomb qu'on obtient ainsi fait connaître celui du plomb.

Dosage du mercure.

Les composés qui contiennent du mercure sont brûlés dans un tube à analyse fermé par un de ses bouts et recourbé à l'autre extrémité en forme de récipient, où le mercure vient se condenser.

Lorsque la décomposition du sel est complète, on détache le récipient à l'aide d'une lime et l'on pèse le mercure qu'il contient.

Dosage de l'argent, de l'or et du platine.

Les composés organiques qui contiennent de l'argent, de l'or ou du platine donnent, lorsqu'on les calcine, un résidu de métal pur.

Il est quelquefois préférable de doser l'argent par voie humide. Ce cas se présente surtout lorsque le composé organique contient du chlore, du brôme ou de l'iode, parce que le résidu de la calcination emprisonne une certaine quantité de charbon qu'il est presque impossible de détruire par l'incinération.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES ACIDES, BASIQUES ET NEUTRES.

Après avoir recueilli l'eau, l'acide carbonique et l'azote provenant de la combustion d'une matière organique, et calculé sa composition centésimale, il faut établir sa formule, et fixer, autant que cela est possible, son équivalent. Les différentes matières organiques étant très nombreuses et d'ailleurs formées des mêmes éléments, il serait absolument impossible de comprendre leurs réactions, et même d'entrevoir les relations que quelques-unes de ces substances peuvent avoir entre elles, si l'on ne ramenait leur composition à la forme ordinaire des composés chimiques définis, c'est-à-dire à des formules qui expriment le nombre respectif de leurs équivalents.

Les déterminations de ce genre sont en général fort simples, et, pour les établir, on suit une marche semblable à celle qui a servi à fixer les formules des composés inorganiques. Reportons-nous donc à ces derniers, et voyons comment on a trouvé, par exemple, l'équivalent et la formule de l'acide sulfurique anhydre.

L'analyse indique que 100 parties de cet acide sont formées de :

40 parties de soufre,
60 parties d'oxygène.
100

Pour connaître le poids de son équivalent, on l'a combiné avec les bases, et particulièrement avec la potasse, qui produit ainsi un sel neutre aux réactifs colorés. On a vu que la quantité d'acide sulfurique anhydre unie à 1 équivalent de potasse 590, ou à 1 équivalent d'oxyde de plomb 1394,5, est 500 ; ce dernier nombre exprime donc la masse chimique ou l'*équivalent* de l'acide sulfurique. Nous pouvons dès lors arriver aux nombres d'équivalents de soufre et d'oxygène qu'il contient, en établissant les deux proportions suivantes :

$$100 : 40 :: 500 : x;$$
$$x = 200.$$
$$100 : 60 :: 500 : x;$$
$$x = 300.$$

500 parties ou 1 équivalent d'acide sulfurique contiennent donc 200 parties ou 1 équivalent de soufre, et 300 parties ou 3 équivalents d'oxygène : la formule de l'acide sulfurique est donc SO^3.

Nous allons démontrer que la formule d'une matière organique peut presque toujours être déterminée par une méthode comparable à celle que nous venons d'indiquer pour l'acide sulfurique.

Les matières organiques peuvent être divisées en trois grandes classes qui comprennent :

1° Les acides,

2° Les bases organiques,

3° Les composés neutres ou indifférents.

Il est en général assez facile de déterminer les formules des corps appartenant aux deux premières classes. On en forme des sels en les unissant avec des oxydes métalliques ou avec des acides bien connus, et l'on détermine ainsi leur *capacité de saturation*. Mais lorsqu'il s'agit de corps indifférents qui ne s'engagent pas dans des combinaisons salines, le problème devient beaucoup plus compliqué.

Nous allons exposer, d'une manière générale, les méthodes que l'on suit pour déterminer les formules des corps organiques appartenant à ces trois classes, en parlant d'abord d'une manière générale de la détermination de l'eau dans les corps organiques.

Détermination de l'eau contenue dans une substance organique.

Il est toujours important d'apprécier avec exactitude la quantité d'eau contenue dans une substance organique, et de déterminer quelle est la proportion de cette eau qui peut être éliminée soit par la chaleur seule, soit par l'action d'un acide ou par celle d'une base, sans détruire la substance : cette détermination peut souvent servir à fixer l'équivalent du corps organique.

Les procédés de dessiccation des matières organiques doivent être en quelque sorte appropriés à leur nature. Lorsqu'une substance peut supporter une température élevée sans éprouver de décomposition, on la dessèche ordinairement dans une étuve dont on doit la disposition à Gay-Lussac.

Cette étuve (pl. XXXIX, fig. 3) se compose d'une boîte de cuivre à double enveloppe; on introduit par le tube C, entre les deux fonds métalliques, de l'eau ou de l'huile dont la température est indiquée par un thermomètre D. Le niveau du liquide reste toujours apparent dans le tube de verre B; la matière à dessécher est placée dans l'intérieur de l'étuve. Un grand nombre de substances organiques peuvent être desséchées dans cette étuve à la température de 150° sans éprouver de décomposition ; la dessiccation doit être prolongée jusqu'à ce que la matière organique ne change plus de poids.

M. Liebig a fait connaître un autre procédé de dessiccation, dans

lequel la matière organique est soumise à la fois à l'influence de la chaleur et d'un courant de gaz sec.

On introduit dans le tube de verre D (pl. XL, fig. 3) la matière à dessécher ; ce tube est placé dans un bain-marie E. On détermine un écoulement d'eau au moyen du siphon A; l'air s'introduit par le tube G rempli de chlorure de calcium et s'y dessèche. Le tube B, qui contient aussi du chlorure de calcium, ou toute autre matière desséchante, retient l'humidité qui pourrait provenir de l'eau contenue dans le flacon D.

Il existe des matières organiques qui ne perdent leur humidité que sous l'influence de la chaleur et du vide; on les place alors dans un tube de verre B (pl. XL, fig. 2) qui plonge dans un bain-marie A : ce tube communique avec une petite pompe D destinée à faire le vide; l'humidité que perd la matière organique est retenue par le tube à chlorure de calcium C.

Les procédés de dessiccation dont nous venons de parler sont applicables aux corps non volatils : lorsqu'on veut dessécher une matière liquide et volatile, on doit la mettre en contact avec des corps avides d'humidité, comme le chlorure de calcium, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la potasse et la chaux; souvent même, lorsqu'une substance ne contient pas d'oxygène comme les carbures d'hydrogène, on la distille sur du potassium.

Détermination de l'équivalent des acides organiques.

Après avoir apprécié la quantité d'eau qu'un acide peut perdre sous la seule influence de la chaleur, sans subir aucune altération essentielle dans l'ensemble de ses propriétés, il faut encore constater la proportion d'eau que la saturation élimine : on peut avoir recours à deux moyens différents.

Le premier consiste à chauffer un poids déterminé de l'acide avec un excès d'oxyde de plomb bien pur et pesé avec soin ; la perte de poids éprouvée par le mélange indique précisément la quantité d'eau que l'acide a perdue en se combinant avec la base. Ce procédé a été employé pour apprécier la quantité d'eau de combinaison contenue dans les acides gras (M. Chevreul).

Voici comment s'exécute cette détermination :

On introduit dans un matras de verre à col court et bordé, de la capacité de 60 à 80 centimètres cubes, 1 à 2 grammes d'acide, 10 à 12 grammes de protoxyde de plomb pur, et un gros fil de platine destiné à agiter le mélange.

Le poids de ces corps étant déterminé, on ajoute de l'eau au mélange, et l'on en forme une pâte bien homogène qu'on place dans un bain-marie d'eau bouillante, en ayant soin de l'agiter de temps en temps avec le fil de platine. On évapore ce mélange avec beaucoup de précaution en tenant le matras incliné sous un angle de 30° à 40° pour éviter les projec-

tions et les pertes. Lorsque le matras, maintenu pendant une ou deux heures sur un bain de sable ou dans une étuve, à une température de 100° à 150°, n'éprouve plus de diminution de poids, l'expérience est terminée ; on pèse de nouveau le matras ; la perte qu'il a éprouvée est uniquement due à une élimination d'eau. Ce procédé s'applique indistinctement aux acides organiques et aux acides inorganiques, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, formique, acétique, etc.

La seconde méthode est plus fréquemment employée. Elle consiste à former un sel, soit par précipitation, soit par évaporation, en choisissant les bases qui font perdre le plus d'eau aux acides, et qui l'abandonnent le plus facilement lorsqu'on chauffe leurs sels ; ces bases sont surtout l'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb. On détermine avec soin les quantités de base et d'acide contenues dans ces sels, puis on en fait l'analyse élémentaire. En comparant la composition de l'acide hydraté avec la composition de l'acide anhydre, c'est-à-dire de l'acide tel qu'il existe dans le sel anhydre, on arrive facilement à connaître la proportion d'eau qui a été éliminée par l'union de l'acide avec la base.

Ces considérations seront d'ailleurs comprises plus facilement en prenant un exemple parmi les acides. Nous choisirons l'acide acétique ; et ce que nous dirons de ce corps sera applicable à tous les autres acides organiques.

0gr,500 d'acide acétique brûlés par l'oxyde de cuivre donnent 0gr,734 d'acide carbonique et 0gr,300 d'eau.

Pour connaître combien ces deux derniers nombres représentent de carbone et d'hydrogène, il suffit de se rappeler que 275 ou 1 équivalent d'acide carbonique $= CO^2$ se compose de 75 ou 1 équivalent de carbone $= C$, et que 112,5 ou 1 équivalent d'eau HO contient 1 équivalent ou 12,5 d'hydrogène.

On peut donc poser les deux proportions suivantes :

$$275 : 75 :: 0^{gr},734 : x;$$
$$x = 0^{gr},200.$$
$$112,5 : 12,5 :: 0^{gr},300 : x;$$
$$x = 0^{gr},0333.$$

Il y a donc dans 0gr,500 d'acide acétique 0gr,200 de carbone et 0gr,0333 d'hydrogène. Le complément, c'est-à-dire 0gr,2667, représente l'oxygène.

La composition centésimale de l'acide acétique est donnée par les proportions suivantes :

$$0^{gr},500 : 0^{gr},200 :: 100 : x;$$
$$x = 40,00 \text{ carbone.}$$

$$0^{gr},500 : 0^{gr},333 :: 100 : x;$$
$$x = 6,66 \text{ hydrogène.}$$

$$0^{gr},500 : 0^{gr},2667 :: 100 : x;$$
$$x = 53,34 \text{ oxygène.}$$

En divisant successivement ces trois nombres par les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on a pour quotients des quantités qui expriment, en équivalents, les rapports mêmes de ces divers éléments, tels qu'ils se trouvent dans la substance soumise à l'analyse. On trouve ainsi :

$$\frac{40,00}{75,00} = 0,533 ;$$

$$\frac{6,66}{12,50} = 0,532 ;$$

$$\frac{53,34}{100,00} = 0,533.$$

En tenant compte des erreurs légères qu'entraîne toujours une analyse organique, on peut dire que l'acide acétique hydraté contient un nombre égal d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Ce premier point étant une fois établi, il reste à déterminer : 1° quelle est la quantité d'eau que l'acide acétique perd en se combinant avec les bases ; 2° quel est l'équivalent de l'acide, c'est-à-dire la quantité de cet acide qui s'unit à un équivalent de base pour former un sel neutre.

Le sel qui sert à déterminer à la fois l'équivalent de l'acide acétique et la perte d'eau qu'éprouve cet acide en se combinant avec les bases, est l'acétate d'argent.

Pour apprécier la quantité d'argent contenue dans l'acétate, il suffit de dessécher ce sel et d'en calciner un poids connu au contact de l'air. Le résidu est de l'argent pur.

100 parties d'acétate d'argent donnent ainsi 64,68 de métal. On détermine par la proportion suivante la quantité d'oxyde qui correspond à ces 64,68 parties d'argent :

$$\underbrace{1349}_{Ag} : \underbrace{1449}_{AgO} :: 64,68 : x;$$
$$x = 69,47.$$

L'acétate d'argent est donc formé de :

69,47	oxyde d'argent,
30,53	acide acétique.
100,00	acétate d'argent.

Cette analyse sert à établir l'équivalent de l'acide acétique anhydre ; en effet, entre l'équivalent de l'oxyde d'argent et celui de l'acide acétique, il y a le même rapport qu'entre les nombres 69,47 et 30,53. On a par conséquent la proportion :

$$69{,}47 : 30{,}53 :: \underbrace{1449}_{AgO} : x;$$

$$x = 636{,}7.$$

L'équivalent de l'acide acétique est donc 636,7.

Cette quantité sature 1394,5 d'oxyde de plomb, 588,93 de potasse, 387,17 de soude, etc.

L'équivalent de l'acide acétique étant ainsi déterminé, on procède à l'analyse élémentaire de l'acétate d'argent. En réunissant les données fournies par la calcination de ce sel, et par sa combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, on trouve que l'acétate d'argent desséché dans le vide sec est formé de :

69,47	oxyde d'argent,
14,36	carbone,
1,79	hydrogène,
14,38	oxygène.
100,00	acétate d'argent.

On déduit facilement de ces nombres la formule de l'acide acétique anhydre.

L'équivalent de l'acide acétique étant 636,7, celui de l'acétate d'argent est $636{,}7 + 1449 = 2085{,}7$.

Pour connaître la quantité de carbone contenue dans 1 équivalent de ce sel, nous établissons la proportion suivante :

$$100 : 14{,}36 :: 2085{,}7 : x;$$
$$x = 299{,}50.$$

Pour savoir combien ce nombre représente d'équivalents de carbone, on le divise par 75 :

$$\frac{299{,}50}{75} = 3{,}99.$$

Le même raisonnement s'applique aux autres éléments de l'acétate d'argent.

On a donc pour l'hydrogène :

$$100 : 1{,}79 :: 2085{,}7 : x;$$
$$x = 37{,}33.$$

$$\frac{37{,}33}{12{,}5} = 2{,}98.$$

Et pour l'oxygène :

$$100 : 14,38 :: 2085,7 : x;$$
$$x = 299,92.$$
$$\frac{299,92}{100} = 2,999.$$

En résumé, l'équivalent de l'acide acétique est formé de :

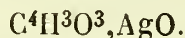
3,99 équivalents de carbone,
2,98 équivalents d'hydrogène,
2,99 équivalents d'oxygène.

Sans commettre d'erreur sensible, on peut remplacer les nombres qui précèdent par les nombres suivants :

4 équivalents de carbone $= C^4$,
3 équivalents d'hydrogène $= H^3$,
3 équivalents d'oxygène $= O^3$.

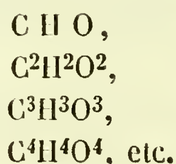
Ces nombres théoriques représentent le poids de l'acide acétique anhydre qui entre dans les acétates, c'est-à-dire l'équivalent de cet acide.

L'acétate d'argent a donc pour formule :



$$C^4H^3O^3,AgO.$$

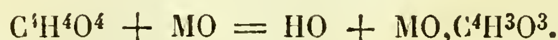
Quant à l'acide acétique hydraté, l'analyse a démontré qu'il contient le même nombre d'équivalents d'hydrogène, de carbone et d'oxygène; on pourrait donc le représenter par les formules suivantes :



$$C\,H\,O,$$
$$C^2H^2O^2,$$
$$C^3H^3O^3,$$
$$C^4H^4O^4, \text{ etc.}$$

A quelle formule faut-il s'arrêter?

On a vu par l'analyse de l'acétate d'argent que l'acide acétique anhydre a pour formule $C^4H^3O^3$; il est donc naturel d'admettre que l'acide hydraté est représenté par $C^4H^3O^3,HO = C^4H^4O^4$. En se combinant avec les bases, cet acide perd un seul équivalent d'eau; la réaction est alors représentée par la formule suivante :



$$C^4H^4O^4 + MO = HO + MO,C^4H^3O^3.$$

La préparation des sels de plomb destinés à fixer l'equivalent d'un acide organique exige certaines précautions que nous allons indiquer.

La plupart des sels de plomb formés par les acides organiques, étant insolubles ou peu solubles, peuvent être obtenus par double décomposition. Pour préparer ces sels, on commence d'abord par former un sel à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque, on le purifie autant que possible par des cristallisations réitérées, on en fait une dissolution qu'on

précipite par l'azotate ou l'acétate de plomb. Quelquefois, on forme le sel de plomb en précipitant directement l'acide par l'acétate de plomb neutre ou tribasique. On peut également obtenir des sels de plomb neutres, comme l'a fait M. Chevreul pour les acides gras, en faisant agir de l'oxyde de plomb sur les acides hydratés. Dans tous les cas, il est essentiel de déterminer par des expériences préalables si l'oxyde de plomb peut former avec l'acide organique plusieurs sels à des degrés différents de saturation, et si ces sels sont inaltérables par l'eau ou décomposés par des lavages réitérés dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante.

Il est également important de préparer le même sel par des procédés différents, et de s'assurer qu'il présente la même composition.

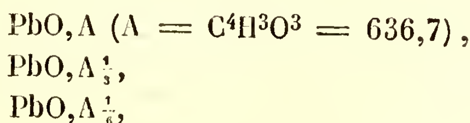
L'oxyde de plomb a plus que tout autre oxyde, peut-être, une tendance à former des sels basiques. Cette propriété peut être mise à profit pour vérifier l'équivalent d'un acide organique.

Ainsi l'oxyde de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'acide acétique. Trois de ces sels contiennent pour 1 équivalent ou 1394,5 d'oxyde de plomb :

636,70	d'acide acétique,
212,34	id.
106,17	id.

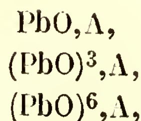
Les analyses des deux derniers sels donnent un degré de certitude de plus à la formule de l'acide acétique déduite du premier de ces composés, considéré comme neutre. Elles prouvent, en effet, que les quantités d'acide qui s'unissent à 1 équivalent d'oxyde de plomb sont des sous-multiples exacts de la quantité qui entre dans le sel neutre.

Au lieu de donner à ces sels les formules :



$$PbO,A \ (A = C^4H^3O^3 = 636,7),$$
$$PbO,A\tfrac{1}{3},$$
$$PbO,A\tfrac{1}{6},$$

on les exprime d'une manière plus simple, en écrivant leur composition comme il suit :



$$PbO,A,$$
$$(PbO)^3,A,$$
$$(PbO)^6,A,$$

qui représente : 1° un sel neutre ; 2° un sel tribasique ; 3° un sel sexbasique.

Les procédés que l'on emploie pour déterminer la quantité d'oxyde contenue dans un sel formé par un acide organique sont en général d'une exécution simple et rapide ; en parlant, dans un article précédent, du dosage du plomb dans les substances organiques, nous avons déjà donné, sur l'analyse des sels de plomb, quelques détails que nous allons compléter ici.

Pour l'analyse des sels de plomb, Berzelius recommande la méthode suivante :

Le sel, préalablement desséché, est pesé dans une petite capsule de porcelaine ; on le chauffe ensuite légèrement au moyen d'une lampe à alcool. Porté à une certaine température, le sel prend feu et continue, dans la plupart des cas, à brûler, sans qu'il soit nécessaire de chauffer de nouveau la capsule. On obtient ainsi un résidu jaune, qui est un mélange d'oxyde de plomb et de petits globules de plomb métallique. Si ce résidu contenait des grains noirs ou bruns, indiquant la présence du charbon, il faudrait maintenir quelque temps la capsule au rouge sombre pour achever de brûler les dernières traces de la matière organique. Après avoir laissé refroidir la capsule, on la pèse avec soin, puis on y verse, à deux ou trois reprises différentes, de l'acide acétique qui dissout l'oxyde de plomb. On lave le plomb avec de l'eau distillée privée d'air, on le fait sécher, et l'on porte de nouveau la capsule dans la balance. Cette pesée indique la proportion de plomb qui se trouvait mêlé à l'oxyde.

En calculant la quantité d'oxyde que représente ce plomb, et la réunissant à celle qui a été dissoute par l'acide acétique, on obtient le poids total de l'oxyde de plomb contenu dans le sel soumis à l'analyse, et la différence indique la proportion de la matière organique.

On peut aussi apprécier la quantité d'oxyde renfermée dans un sel de plomb, en le traitant par l'acide sulfurique : on chauffe le mélange de manière à détruire l'acide organique, et l'on pèse le sulfate qui s'est formé. Cette méthode est non-seulement employée pour les sels de plomb, mais encore dans l'analyse des sels organiques à bases alcalines ou terreuses dont les sulfates sont indécomposables par la chaleur.

Quand on analyse un sel de potasse par l'acide sulfurique, il faut avoir soin de calciner très fortement le sel dans un creuset de platine ; sans cette précaution, le résidu serait un mélange de bisulfate et de sulfate neutre de potasse.

L'analyse des sels d'argent formés par un acide organique est très facile. Il suffit de les calciner au contact de l'air pour qu'ils se brûlent et qu'ils laissent un résidu d'argent métallique, qui est ordinairement d'un blanc mat.

Certains sels d'argent brûlent avec vivacité, quelquefois même avec une espèce de détonation. On a remarqué qu'en les mouillant avec de l'essence de térébenthine et enflammant ensuite cette essence, on peut éviter une combustion trop rapide qui détermine presque toujours la projection d'une partie du sel et rend l'analyse inexacte. Néanmoins quelques sels d'argent ne peuvent jamais être brûlés directement et sans détonation. Il faut alors déterminer la quantité de métal qu'ils contiennent en faisant passer l'argent à l'état de chlorure. De plus, on a signalé un certain nombre de sels d'argent qui laissent un résidu de carbure

d'argent et non d'argent pur, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur : dans ce cas, il est indispensable de doser l'argent à l'état de chlorure.

Après avoir déterminé la composition d'un acide organique à l'état de liberté, puis à l'état de combinaison avec les oxydes d'argent et de plomb, et après avoir fixé son équivalent, il faut encore l'étudier dans ses combinaisons avec les autres oxydes, et s'assurer que la formule que l'on a trouvée permet de représenter d'une manière simple la composition des autres sels.

L'appréciation de la quantité exacte d'eau de cristallisation contenue dans tous les composés formant la série saline d'un même acide est également importante.

L'étude des sels ammoniacaux formés par les acides organiques peut, comme leur saturation par les oxydes métalliques, concourir à fixer leur formule.

En effet, A représentant un acide organique anhydre, c'est-à-dire tel qu'il existe dans les sels d'argent desséchés, le sel ammoniacal neutre qu'il forme doit avoir pour formule : AzH^3,HO,A. En supposant donc que l'on soumette un sel ammoniacal à l'analyse, le rapport de l'azote au carbone pourra servir à fixer l'équivalent de l'acide organique.

En général, on dose séparément l'azote à l'état de gaz et le carbone à l'état d'acide carbonique qu'on absorbe par la potasse ; mais on peut quelquefois se contenter de déterminer les volumes respectifs d'azote et d'acide carbonique provenant de la combustion du sel ammoniacal.

Supposons que la potasse caustique, introduite dans les produits gazeux de la combustion d'un sel ammoniacal, indique une absorption de 4 volumes d'acide carbonique et un résidu de 1 volume d'azote, on devra conclure de cette observation que *dans un équivalent de l'acide organique uni à l'ammoniaque il existe nécessairement 4 équivalents de carbone.* Car 1 équivalent de carbone = C donne en brûlant CO^2 ou 2 volumes d'acide carbonique, et 1 équivalent d'azote = Az représente 2 volumes de ce gaz.

$4C$ en brûlant donnent donc $4CO^2$ représentant 8 volumes ;
Az correspond à . . . . 2 volumes.

La quantité de carbone contenue dans la substance sert à fixer les équivalents des autres éléments de l'acide organique.

La préparation des sels ammoniacaux exige quelques précautions particulières. On doit surtout avoir soin de les faire cristalliser par une évaporation spontanée dans une liqueur contenant un excès d'ammoniaque, car l'ébullition suffit souvent pour les changer en sels acides, tandis que l'ammoniaque, même en excès, ne forme jamais de sels basiques.

La propriété que possèdent la plupart des acides de former des éthers permet encore de fixer leur équivalent. On sait, en effet, que les éthers

produits par les acides monobasiques sont formés de 1 équivalent d'acide anhydre et de 1 équivalent d'éther. Ainsi, A représentant l'acide acétique anhydre $C^4H^3O^3$, l'éther acétique a pour formule A,C^4H^5O.

L'analyse d'un éther fait donc connaître le nombre d'équivalents de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote combinés avec 1 équivalent d'éther C^4H^5O, et ces équivalents réunis donnent la formule de l'acide organique anhydre.

Détermination de l'équivalent des alcalis organiques.

Pour déterminer l'équivalent d'une base organique, on suit une marche analogue à celle qui vient d'être indiquée pour les acides : il suffit, en effet, de rechercher quelle est la quantité de la base organique qui s'unit à un équivalent d'acide pour former un sel neutre.

Les alcalis organiques, semblables à l'ammoniaque, forment avec les oxacides minéraux et avec les acides organiques des sels contenant un équivalent d'eau que la chaleur ne peut leur enlever et qui paraît nécessaire à leur constitution. Ils se combinent également avec les hydracides pour produire des sels anhydres.

On peut procéder de plusieurs manières différentes à la détermination de leur équivalent.

En analysant un sulfate de la base organique par les sels de baryte, ou bien un chlorhydrate par les sels d'argent, on apprécie avec exactitude la quantité d'acide qui se trouve dans le sel, et par différence on obtient le poids de la base.

La combustion du sel par l'oxyde de cuivre donne la composition élémentaire de la base combinée avec l'acide. En comparant ensuite les résultats de l'analyse élémentaire de l'alcali libre et de celle des combinaisons que l'alcali forme avec les acides, on apprécie facilement la proportion d'eau qui est éliminée lorsque la base s'unit aux acides.

On peut déterminer l'équivalent des alcalis organiques en appréciant la quantité de gaz acide chlorhydrique qu'ils peuvent absorber. L'appareil dans lequel on opère se compose d'un ballon qui dégage de l'acide chlorhydrique ; d'un long tube rempli de chlorure de calcium destiné à dessécher ce gaz, et d'un tube en U, renflé à son milieu, dans lequel on introduit l'alcali organique : le tube peut être maintenu dans un bain-marie ; on le met en communication avec un dernier tube contenant quelques fragments de chlorure de calcium. Cet appareil est, comme on le voit, le même que celui dont se sert M. Liebig pour dessécher les matières organiques. Le courant d'air sec est remplacé ici par un courant de gaz chlorhydrique qui passe sur l'alcali. L'alcali ayant été bien desséché, puis soumis pendant une heure environ à l'action du gaz chlorhydrique, sous l'influence d'une température de 100°, produite par

le bain-marie d'eau bouillante, on supprime la source d'acide chlorhydrique et l'on fait passer dans le tube de l'air sec sans sortir le sel du bain-marie. Quand l'excès d'acide a été expulsé, il ne reste plus qu'à peser le tube en U et à déterminer l'augmentation de poids de l'alcali.

Le chlorhydrate alcalin ainsi obtenu doit être entièrement soluble dans l'eau, et sans action sur les réactifs colorés; il doit aussi donner avec l'azotate d'argent une quantité de chlorure correspondant à l'excès de poids de l'alcali organique. Cette vérification est importante, car il pourrait arriver que l'alcali eût perdu de l'eau en absorbant l'acide chlorhydrique; la proportion de l'acide ainsi évaluée serait trop forte.

Un exemple fera comprendre, du reste, la marche à suivre dans la détermination de la formule d'un alcali organique.

Il résulte de l'analyse élémentaire de la cinchonine que cette base est formée de :

Carbone	=	77,92
Hydrogène	=	7,79
Azote.	=	9,09
Oxygène	=	5,20
		100,00

(M. Liebig.)

On a reconnu également que 100 parties de cinchonine absorbent 23,66 de gaz acide chlorhydrique. Pour avoir l'équivalent de la cinchonine, il suffit donc d'établir la proportion suivante :

$$23{,}66 : 100 :: 455{,}7 : x.$$

On trouve pour le quatrième terme le nombre 1926.

Les quantités de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène contenues dans 1926, ou dans 1 équivalent de cinchonine, et exprimées en équivalents, seront données par les proportions suivantes :

$$100 : 77{,}92 :: 1926 : x;$$
$$x = 1500{,}74.$$
$$100 : 7{,}79 :: 1926 : x;$$
$$x = 150{,}03.$$
$$100 : 9{,}09 :: 1926 : x;$$
$$x = 175{,}06.$$
$$100 : 5{,}20 :: 1926 : x;$$
$$x = 100{,}15.$$

En divisant les quatre derniers termes des proportions précédentes par les équivalents des corps organiques qu'ils représentent, on a :

$$\frac{1500{,}74}{75} = 20{,}00;$$

$$\frac{150{,}03}{12{,}5} = 12{,}00;$$

$$\frac{175,07}{175} = 1,07;$$

$$\frac{100,15}{100} = 1.00.$$

Ces quotients expriment précisément les nombres d'équivalents contenus dans la cinchonine. Cette base a donc pour formule $C^{20}H^{12}AzO$.

Le chlorhydrate de cinchonine, précipité par l'azotate d'argent, donne une quantité de chlorure d'argent qui peut également servir à contrôler la formule de la cinchonine et à fixer son équivalent. Ainsi 100 parties de chlorhydrate de cinchonine produisent 75,37 de chlorure d'argent ; on arrive à l'équivalent de la cinchonine en posant la proportion suivante :

$$75,37 : 100 :: \underbrace{1792,2}_{\text{AgCl}} : \underbrace{x}_{\text{1 éq. de chlorh. de cinch.}}$$

$$x = 2378,5.$$

De ce nombre il faut retrancher l'équivalent de l'acide chlorhydrique, qui est 455,7, et le reste 1922,8 exprimera l'équivalent de la cinchonine.

Dans la détermination de l'équivalent des bases organiques, il faut toujours vérifier le nombre donné par la méthode de M. Liebig, en soumettant à l'analyse un sel cristallisé, tel qu'un sulfate ou un chlorhydrate qui présente tous les caractères d'un sel neutre. Il peut arriver, en effet, qu'en soumettant une base organique pulvérisée à l'action de l'acide chlorhydrique, l'augmentation de poids qu'elle éprouve ne soit pas due seulement à sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, mais encore à une absorption toute physique qui proviendrait de l'état pulvérulent de la substance que l'on a exposée dans le courant gazeux. La substance réduite en poudre absorberait, dans ce cas, le gaz chlorhydrique à la manière du charbon ou de tout autre corps pulvérulent. (M. Regnault.)

Détermination de l'équivalent des matières organiques neutres ou indifférentes.

Plusieurs matières organiques, quoique neutres, jouissent cependant de la propriété de s'unir en proportions définies à certaines bases : tels sont les sucres, l'amidon, l'orcine, etc., etc. D'autres, comme les essences de térébenthine et de citron, se combinent avec l'acide chlorhydrique et se comportent jusqu'à un certain point comme des bases.

Ces combinaisons, tout en différant des sels, servent cependant à fixer les équivalents des substances organiques que l'on considère comme *neutres*. Le sucre, par exemple, s'unit à l'oxyde de plomb, et le composé

qui résulte de cette combinaison, desséché à 100°, contient 59,3 d'oxyde de plomb et 40,7 de matière organique.

On détermine la quantité de sucre qui se combine avec 1 équivalent d'oxyde de plomb en établissant la proportion suivante :

$$59{,}3 : 40{,}7 :: \underbrace{1394{,}5}_{\text{PbO}} : x;$$

$$x = 957{,}10.$$

L'analyse élémentaire du sucrate de plomb a donné les résultats suivants :

Oxyde de plomb. . . .	=	59,30
Carbone.	=	19,14
Hydrogène	=	2,39
Oxygène.	=	19,17
		100,00

(M. Péligot.)

Dans le sucrate de plomb, 957,10 parties de sucre anhydre sont unies à 1394,5 d'oxyde de plomb, et la somme de ces deux nombres est 2351,60.

On trouvera donc les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinées avec l'oxyde PbO, en établissant les proportions suivantes :

$$100 : 19{,}14 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}09.$$
$$100 : 2{,}39 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 56{,}20.$$
$$100 : 19{,}17 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}80.$$

Pour connaître combien ces nombres représentent d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, il faut les diviser par les équivalents correspondants. On a donc :

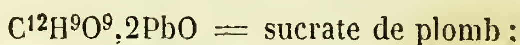
$$\frac{450{,}09}{75} = 6{,}00 \text{ équiv. de carbone;}$$

$$\frac{56{,}20}{12{,}5} = 4{,}49 \text{ équiv. d'hydrogène;}$$

$$\frac{450{,}80}{100} = 4{,}50 \text{ équiv. d'oxygène.}$$

La formule du sucrate de plomb est donc $PbO,C^6H^{4,49}O^{4,50}$. Mais le sucre à l'état de liberté a pour composition $C^{12}H^{11}O^{11}$. Pour rapprocher la formule du sucre anhydre de celle qui représente la composition du sucre hydraté, surtout pour faire disparaître les nombres fractionnaires

4,49 et 4,50, on multiplie par 2 la formule du sucrate de plomb. On a alors :


$C^{12}H^9O^9,2PbO$ = sucrate de plomb ;


$C^{12}H^9O^9,2HO$ = sucre hydraté.

Le sucre est comparé alors à un acide bibasique.

La propriété que possèdent certaines essences de se combiner avec l'acide chlorhydrique permet de trouver leur équivalent. Ainsi le *camphre artificiel*, ou *chlorhydrate d'essence de térébenthine*, étant formé de :

Carbone	=	69,60
Hydrogène	=	9,85
Chlore	=	20,55
		100,00

on détermine les quantités de carbone et d'hydrogène unies à 1 équivalent de chlore à l'aide des proportions suivantes :

$$20,55 : 69,60 :: 443,20 : x;$$
$$x = 1501.$$
$$20,55 : 9,85 :: 443,20 : x;$$
$$x = 212,4.$$

Le nombre 1501 représente 20 équivalents de carbone, et le nombre 212,4 correspond à 17 équivalents d'hydrogène. La composition du chlorhydrate d'essence de térébenthine est donc $C^{20}H^{17}Cl$, ou plutôt $C^{20}H^{16},HCl$. D'après cette dernière formule, ce composé est formé de 4 volumes de vapeur d'essence et de 4 volumes d'acide chlorhydrique (voy. ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE). L'équivalent de l'essence de térébenthine est donc représenté par 4 volumes ou par $C^{20}H^{16}$.

L'huile essentielle de citron a la même composition centésimale que l'essence de térébenthine ; mais son équivalent est deux fois moindre, ainsi que l'indique l'analyse du chlorhydrate d'essence de citron. Ce composé est formé en effet de :

Chlore	=	33,94
Carbone.	=	57,44
Hydrogène	=	8,62
		100,00

Il contient pour 1 équivalent, ou 443,20 de chlore, 10 équivalents ou 750,00 de carbone et 9 équivalents ou 112,5 d'hydrogène. Sa formule est donc $C^{10}H^9Cl$, ou plutôt $C^{10}H^8,HCl$, qui correspond à 4 volumes d'essence de citron unis à 4 volumes d'acide chlorhydrique.

L'équivalent de l'huile essentielle de citron, c'est-à-dire la quantité

qui sature 4 volumes ou 1 équivalent d'acide chlorhydrique, est donc $C^{10}H^8$, et cette formule correspond, comme l'ammoniaque AzH^3, comme l'hydrogène phosphoré PhH^3, à 4 volumes.

Nous venons de citer des exemples de corps neutres qui contractent avec les acides ou avec les bases des combinaisons dont on se sert pour fixer leur équivalent. Mais il arrive souvent que les corps organiques neutres ne se combinent ni avec les acides ni avec les bases ; on est alors obligé de déterminer leur équivalent, soit en se fondant sur leur densité de vapeur, lorsque les corps sont volatils, soit en examinant les dédoublements qu'ils éprouvent lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs. Dans ce dernier cas, la formule que l'on adopte pour représenter l'équivalent est celle qui permet d'expliquer le plus facilement les modifications que le corps éprouve lorsqu'on le décompose. Nous prendrons pour exemple la détermination de l'équivalent de l'alcool, qui est fondée, d'une part, sur la densité de vapeur de ce corps, et, de l'autre, sur les réactions qu'il produit avec d'autres substances.

L'analyse élémentaire de l'alcool donne pour résultats :

Carbone.	=	52,18
Hydrogène	=	13,04
Oxygène	=	34,78
		100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents par la méthode que nous avons exposée précédemment, on trouve que la formule la plus simple de l'alcool est C^2H^3O.

La densité de vapeur de l'alcool déterminée par l'expérience est 1,6133. Si l'on fait la somme de 4 volumes de vapeur de carbone, de 6 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, on trouve :

4 volumes de vapeur de carbone. .	=	1,65660
6 volumes d'hydrogène	=	0,41520
1 volume d'oxygène	=	1,10563
		3,17743

Cette somme divisée par 2 donne un nombre qui se rapproche beaucoup de la densité de la vapeur d'alcool obtenue par l'expérience. Ainsi la formule de l'alcool C^2H^3O représente 2 volumes de vapeur. Mais on sait que les équivalents des corps volatils correspondent pour la plupart à 4 volumes de vapeur ; la formule de l'alcool serait, dans cette dernière hypothèse, $C^4H^6O^2$.

On ne doit pas supposer que la formule de l'alcool puisse être représentée par un multiple de $C^4H^6O^2$, car alors la vapeur de l'alcool présen-

terait un état de condensation anormal et sortirait des règles ordinaires de la chimie.

La détermination de la densité de vapeur de l'alcool ne laisse donc d'incertitude qu'entre les deux formules C^2H^3O et $C^4H^6O^2$. Pour fixer définitivement cette formule, il faut avoir recours aux réactions chimiques.

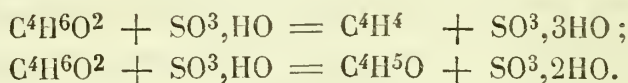
On sait que l'alcool soumis à une action oxydante se transforme en acide acétique, comme l'exprime l'équation suivante :



$$C^4H^6O^2 + O^4 = 2HO + C^4H^3O^3,HO.$$

Or, l'équivalent de l'acide acétique anhydre est représenté, comme on le sait, par la formule $C^4H^3O^3$. On voit donc que la transformation de l'alcool en acide acétique s'explique très facilement en représentant l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$. Si, au contraire, on avait adopté pour l'équivalent de l'alcool C^2H^3O, en représentant sa conversion en acide acétique par la formule $C^2H^3O + O^2 = HO + 1/2(C^4H^3O^3,HO)$, on ferait intervenir dans la formule des fractions d'équivalents et l'on arriverait ainsi à une formule beaucoup plus compliquée que la précédente.

D'autres réactions viennent encore confirmer la formule $C^4H^6O^2$. Lorsqu'on traite, en effet, l'alcool par l'acide sulfurique, on obtient de l'éther C^4H^5O ou de l'hydrogène bicarboné C^4H^4 qui dérivent de l'alcool d'une manière très simple, car ils n'en diffèrent que par une certaine proportion d'eau qui a été absorbée par l'acide sulfurique. C'est ce qu'expriment les formules suivantes :



$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^4 + SO^3,3HO;$$
$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^5O + SO^3,2HO.$$

En résumé, on a représenté l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$, parce que cette formule correspond à 4 volumes de vapeur et qu'elle permet d'interpréter facilement les réactions de l'alcool.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude particulière des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs principales propriétés, et sur une classe de corps, les *amides*, qui en dérivent par l'action de l'ammoniaque.

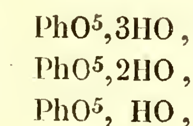
Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie; on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non-seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté des réactions que ces corps présentent, leur facile production, leur importance industrielle, les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être souvent comparés aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition. En effet, tandis que la plupart des acides minéraux résultent de la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et quelquefois d'azote; et il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxygène ou l'hydrogène.

M. Liebig a récemment introduit dans l'étude des acides organiques des considérations théoriques du plus haut intérêt, qui sont venues détruire certaines anomalies que présentait l'histoire de ces composés.

On se rappelle que M. Graham a démontré que l'acide phosphorique anhydre PhO^5 forme trois hydrates :



$$PhO^5,3HO,$$
$$PhO^5,2HO,$$
$$PhO^5, HO,$$

qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. Le premier hydrate a été nommé *acide phosphorique tribasique*, parce qu'il prend 3 équivalents de base pour former un sel neutre; le deuxième a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend 2 équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'avec un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques, et surtout la constitution de leurs sels, M. Liebig a reconnu que les acides organiques, comme les hydrates d'acide phosphorique, peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques.

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique.

L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de reconnaître dans quelle classe l'acide doit être rangé.

Nous devons dire, du reste, que les caractères sur lesquels on doit s'appuyer pour décider si un acide est monobasique, bibasique ou tribasique, à part quelques exceptions, n'ont pas toujours le degré de certitude qu'on pourrait désirer.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer le degré de basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérianique, caproïque, caprique, etc.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très lourd sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger sont presque toujours solubles dans l'eau. Nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération, paraissent être tous monobasiques; mais la réciproque n'est pas vraie. Ainsi beaucoup d'acides monobasiques se décomposent lorsqu'on les chauffe.

Tous les acides polybasiques sont fixes et se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

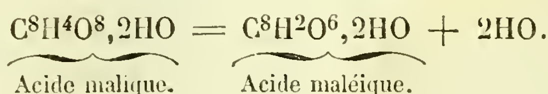
Il paraît exister aussi une certaine relation entre la volatilité d'un acide et la quantité d'oxygène qu'il contient. Ainsi les acides volatils, considérés à l'état anhydre, c'est-à-dire dans les sels, contiennent tous 3 ou 5 équivalents d'oxygène, comme le démontre le tableau suivant.

TABLEAU DES PRINCIPAUX ACIDES VOLATILS.

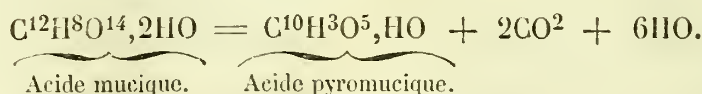
Acide acétique hydraté	$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3,HO.$
Acide acétique monochloré	$C^4H^3ClO^4 = C^4H^2ClO^3,HO.$
Acide trichloracétique.	$C^4HCl^3O^4 = C^4Cl^3O^3,HO.$
Acide sulfacétique.	$C^4H^4O^4,2SO^3 = C^4H^2O^2(SO^3)^2,2HO.$
Acide acrylique.	$C^6H^4O^4 = C^6H^3O^3,HO.$
Acide adipique	$C^6H^5O^4 = C^6H^4O^3,HO.$
Acide anamyrtique	$C^{35}H^{35}O^4 = C^{35}H^{34}O^3,HO.$
Acide angélique	$C^{10}H^8O^4 = C^{10}H^7O^3,HO.$
Acide benzoïque.	$C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^3,HO.$
Acide chlorobenzoïque.	$C^{14}H^5ClO^3 = C^{14}H^4ClO^3,HO.$
Acide bichlorobenzoïque.	$C^{14}H^4Cl^2O^4 = C^{14}H^3Cl^2O^3,HO.$
Acide trichlorobenzoïque	$C^{14}H^3Cl^3O^4 = C^{14}H^2Cl^3O^3,HO.$
Acide nitrobenzoïque	$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 = C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO.$
Acide binitrobenzoïque	$C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4 = C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3HO.$
Acide butyrique.	$C^8H^8O^4 = C^8H^7O^3,HO.$
Acide butyrique bichloré	$C^8H^6Cl^2O^4 = C^8H^5Cl^2O^3,HO.$
Acide butyrique quadrichloré	$C^8H^4Cl^4O^4 = C^8H^3Cl^4O^3,HO.$
Acide campholique	$C^{20}H^{18}O^4 = C^{20}H^{17}O^3,HO.$
Acide caprique	$C^{20}H^{20}O^4 = C^{20}H^{19}O^3,HO.$
Acide caproïque.	$C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{11}O^3,HO.$
Acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^4 = C^{16}H^{15}O^3,HO.$
Acide cérotique	$C^{54}H^{54}O^4 = C^{54}H^{53},O^3,HO.$
Acide cinnamique.	$C^{18}H^8O^4 = C^{18}H^7O^3,HO.$
Acide chlorocinnamique.	$C^{18}H^7ClO^4 = C^{18}H^6ClO^3,HO.$
Acide nitrocinnamique.	$C^{18}H^7(AzO^4)O^4 = C^{18}H^6(AzO^4)O^3,HO.$
Acide cocinique.	$C^{22}H^{22}O^4 = C^{22}H^{21}O^3,HO.$
Acide cuminique.	$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20},H^{11}O^3,HO.$
Acide nitrocuminique.	$C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4 = C^{20}H^{10}(AzO^4)O^3,HO.$
Acide binitrocuminique	$C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4 = C^{20}H^9(AzO^4)^2O^3,HO.$
Acide élaïdique	$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{33}O^3,HO.$
Acide éthalique	$C^{32}H^{32}O^4 = C^{32},H^{31}O^3,HO.$
Acide eugénique.	$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{11}O^3,HO.$
Acide formique	$C^2H^2O^4 = C^2HO^3,HO.$
Acide fumarique.	$C^4H^2O^4 = C^4HO^3,HO.$
Acide laurique.	$C^{24}H^{24}O^4 = C^{24}H^{23},O^3,HO.$
Acide margarique.	$C^{34}H^{34}O^4 = C^{34}H^{33},O^3,HO.$
Acide métacétique.	$C^6H^6O^4 = C^6H^5O^3,HO.$
Acide métacétonitrique	$C^6H^5(AzO^4)O^4 = C^6H^4(AzO^4)O^3,HO.$
Acide myristique	$C^{28}H^{28}O^4 = C^{28}H^{27}O^3,HO.$
Acide œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^4 = C^{14}H^{13}O^3,HO.$
Acide oléique.	$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{33}O^3HO.$
Acide pélargonique	$C^{18}H^{18}O^4 = C^{18}H^{27}O^3,HO.$
Acide pimélique.	$C^7H^6O^4 = C^7H^5O^3,HO.$
Acide salicyleux.	$C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^3,HO.$
Acide chlorosalicyleux.	$C^{14}H^5ClO^4 = C^{14}H^4ClO^3,HO.$
Acide bromosalicyleux.	$C^{14}H^5BrO^4 = C^{14}H^4BrO^3,HO.$

Acido iodosalicyleux	$C^{14}H^{5}IO^{4} = C^{14}H^{4}IO^{3},HO.$
Acide nitrosalicyleux	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide sébacique	$C^{10}H^{9}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{3},HO.$
Acide subérique	$C^{8}H^{7}O^{4} = C^{8}H^{6}O^{3},HO.$
Acide térébenzique	$C^{14}H^{7}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{3},HO.$
Acide toluique	$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{3},HO.$
Acide nitrotoluique	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide valérique	$C^{10}H^{10}O^{4} = C^{10}H^{9}O^{3},HO.$
Acide chlorovalérisique	$C^{10}H^{7}Cl^{3}O^{4} = C^{10}H^{6}Cl^{3}O^{3},HO.$
Acide chlorovalérosique	$C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4} = C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3},HO.$
Acide anisique	$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5},HO.$
Acide chloranisique	$C^{16}H^{7}ClO^{6} = C^{16}H^{6}ClO^{5},HO.$
Acide bromanisique	$C^{16}H^{7}BrO^{6} = C^{14}H^{6}BrO^{5},HO.$
Acide nitranisique	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO.$
Acide ampélique	$C^{14}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5},HO.$
Acide benzilique	$C^{28}H^{12}O^{6} = C^{28}H^{11}O^{5},HO.$
Acide coumarique	$C^{18}H^{8}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{5},HO.$
Acide gaulthérique	$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5},HO.$
Acide gaulthérique chloré	$C^{16}H^{7}ClO^{6} = C^{16}H^{6}ClO^{5},HO.$
Acide gaulthérique bichloré	$C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}Cl^{2}O^{5},HO.$
Acide gaulthérique bromé	$C^{16}H^{7}BrO^{6} = C^{16}H^{6}BrO^{5},HO.$
Acide gaulthérique bibromé	$C^{16}H^{6}Br^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}Br^{2}O^{5},HO.$
Acide gaulthérique nitré	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO.$
Acide gaulthérique binitré	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO.$
Acide gaulthérique trinitré	$C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{6} = C^{16}H^{4}(AzO^{4})^{3}O^{5},HO.$
Acide pyroméconique	$C^{10}H^{4}O^{6} = C^{10}H^{3}O^{5},HO.$
Acide pyruvique	$C^{6}H^{4}O^{6} = C^{6}H^{3}O^{5},HO.$
Acide salicylique	$C^{14}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5},HO.$
Acide chlorosalicylique	$C^{14}H^{5}ClO^{6} = C^{14}H^{4}ClO^{5},HO.$
Acide bichlorosalicylique	$C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{5},HO.$
Acide bromosalicylique	$C^{14}H^{5}BrO^{6} = C^{14}H^{4}BrO^{5},HO.$
Acide bibromosalicylique	$C^{14}H^{4}Br^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5},HO.$
Acide nitrosalicylique	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{5},HO.$
Acide binitrosalicylique	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO.$

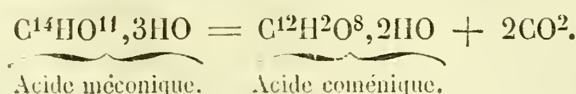
Les acides polybasiques que l'on soumet à la distillation donnent naissance à des acides pyrogénés qui ne diffèrent de l'acide primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique (Pelouze). Exemples :



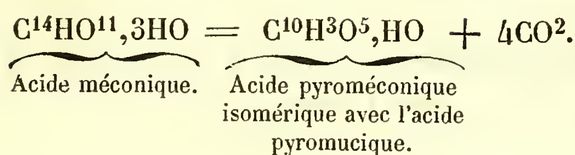
$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{8},2HO}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^{8}H^{2}O^{6},2HO}_{\text{Acide maléique.}} + 2HO.$$



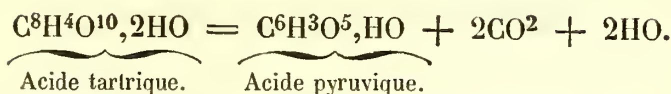
$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = \underbrace{C^{10}H^{3}O^{5},HO}_{\text{Acide pyromucique.}} + 2CO^{2} + 6HO.$$



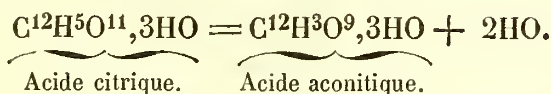
$$\underbrace{C^{14}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{12}H^{2}O^{8},2HO}_{\text{Acide coménique.}} + 2CO^{2}.$$



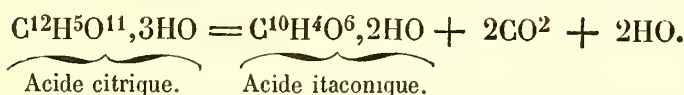
$$\underbrace{C^{14}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{10}H^{3}O^{5},HO}_{\text{Acide pyroméconique isomérique avec l'acide pyromucique.}} + 4CO^{2}.$$



$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^{6}H^{3}O^{5},HO}_{\text{Acide pyruvique.}} + 2CO^{2} + 2HO.$$



$$\underbrace{C^{12}H^{5}O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{12}H^{3}O^{9},3HO}_{\text{Acide aconitique.}} + 2HO.$$



$$\underbrace{C^{12}H^{5}O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6},2HO}_{\text{Acide itaconique.}} + 2CO^{2} + 2HO.$$

Voici un tableau qui représente la composition des principaux acides pyrogénés :

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE CITRIQUE $C^{12}H^{5}O^{11},3HO$.

Acide aconitique.	$C^{12}H^{6}O^{12} = C^{12}H^{3}O^{9},3HO$.
Acide citraconique hydraté	$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.
Acide citraconique anhydre	$C^{10}H^{4}O^{6}$.
Acide itaconique.	$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE GALLIQUE $C^{7}H^{3}O^{5} = C^{7}H^{2}O^{4},HO$.

Acide pyrogallique.	$C^{6}H^{3}O^{3}$.
Acide métagallique	$C^{12}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{3}O^{3},HO$.
Acide ellagique	$C^{14}H^{2}O^{7},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE LACTIQUE $C^{6}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{5}O^{5},HO$.

Acide lactique anhydre	$C^{6}H^{5}O^{5}$.
Lactide.	$C^{6}H^{4}O^{4}$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MALIQUE $C^{8}H^{6}O^{10} = C^{8}H^{4}O^{8},2HO$.

Acide maléique	$C^{8}H^{4}O^{8} = C^{8}H^{2}O^{6},2HO$.
Acide paramaléique (acide fumarique).	$C^{4}H^{2}O^{4} = C^{4}HO^{3},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MÉCONIQUE $C^{14}HO^{11},3HO$.

Acide coménique	$C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.
Acide paracoménique	$C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.
Acide pyroméconique	$C^{10}H^{3}O^{5},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE PARATARTRIQUE.

1° *Acide tartrique hydraté* $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide tartralique	$C^8H^4O^{10},1\ 1/2HO$.
Acide tartrélique	$C^8H^4O^{10},HO$.
Acide tartrique anhydre.	$C^8H^4O^{10}$.
Acide pyrotartrique	$C^{10}H^6O^6,2HO$.
Acide pyruvique.	$C^6H^3O^5,HO$.

2° *Acide paratartrique hydraté* $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide paratartralique	$C^8H^4O^{10},1\ 1/2HO$.
Acide paratartrélique	$C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrique anhydre.	$C^8H^4O^{10}$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE PHTALIQUE HYDRATÉ $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6,2HO$.

Acide phtalique anhydre	$C^{16}H^4O^6$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE TÉRÉBIQUE $C^{14}H^{10}O^8 = C^{14}H^9O^7,HO$.

Acide pyrotérébique.	$C^{12}H^{10}O^4 = C^{12}H^9O^3,HO$.

Les acides pyrogénés une fois formés ne peuvent plus reproduire les acides qui leur ont donné naissance; mais il arrive quelquefois qu'un acide organique, avant de produire des corps pyrogénés, se déshydrate complétement et se transforme en un acide anhydre.

Les acides anhydres paraissent avoir pour les bases une certaine indifférence : ils n'agissent pas sur le papier de tournesol, et produisent des amides lorsqu'on les met en présence du gaz ammoniac.

Par un contact prolongé avec l'eau froide ou sous l'influence de l'ébullition, les acides anhydres s'hydratent et reconstituent les acides primitifs. Mais, en se combinant ainsi avec l'eau, les acides anhydres ne reprennent pas toujours immédiatement leur maximum d'eau et peuvent former une série d'hydrates intermédiaires qui constituent autant d'acides particuliers, possédant chacun des capacités de saturation spéciales et rappelant, par leurs propriétés générales, les caractères des hydrates de l'acide phosphorique. Les acides tartrique et paratartrique anhydres présentent des exemples remarquables de ces hydratations successives. (Fremy.)

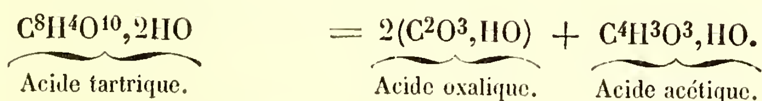
Le chlore attaque un certain nombre d'acides organiques, et produit des acides chlorés. C'est ainsi que, sous l'influence du chlore :

L'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ se change en $\underbrace{C^4Cl^3O^3,HO}_{\text{Acide trichloracétique.}}$ (M. Dumas).

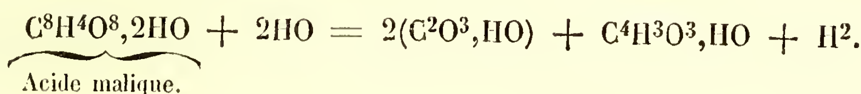
L'acide valérianique $C^{10}H^9O^3,HO$ se change en $\left\{\begin{matrix} C^{10}H^6Cl^3O^3,HO \\ C^{10}H^5Cl^4O^3,HO \end{matrix}\right\}$ (MM. Dumas et Stas).

L'acide azotique décompose la plupart des acides organiques, produit de l'eau, de l'acide carbonique, des acides plus oxygénés que l'acide primitif, et ordinairement de l'acide oxalique. Dans un grand nombre de cas, en soumettant un acide organique à l'action de l'acide azotique, on obtient des acides azotés.

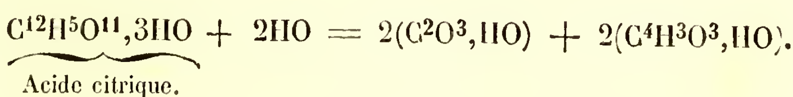
L'hydrate de potasse en fusion transforme plusieurs acides organiques en acide acétique et en acide oxalique, et détermine quelquefois un dégagement d'hydrogène :



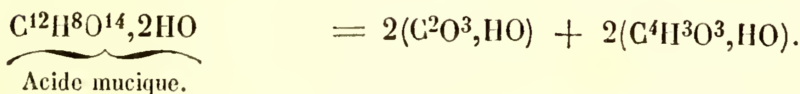
$$\underbrace{C^8H^4O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}$$



$$\underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + C^4H^3O^3,HO + H^2.$$



$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO).$$

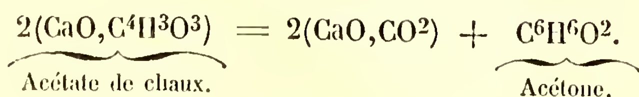


$$\underbrace{C^{12}H^8O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO).$$

Les acides organiques volatils se décomposent en général d'une manière très nette lorsqu'on les distille avec de la chaux ou de la baryte; il se forme de l'acide carbonique qui reste combiné avec ces bases, et il se dégage des carbures d'hydrogène, des essences oxygénées ou de l'acétone et autres corps analogues :



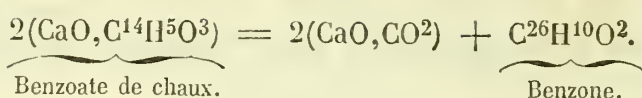
$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} + 2CO^2.$$



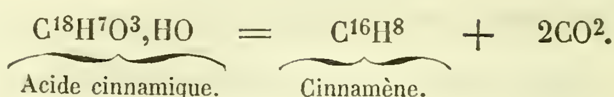
$$\underbrace{2(CaO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}}$$



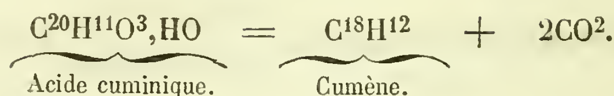
$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 2CO^2.$$



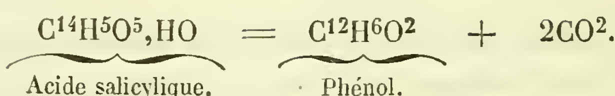
$$\underbrace{2(CaO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzone.}}.$$



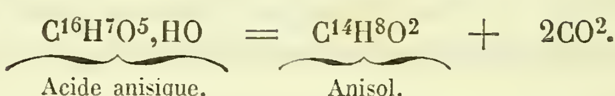
$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}} + 2CO^2.$$



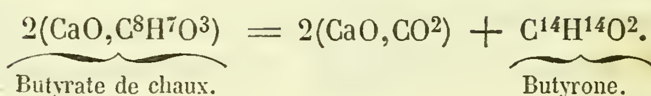
$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} = \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}} + 2CO^2.$$



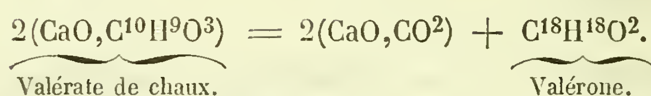
$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + 2CO^2.$$



$$\underbrace{C^{16}H^7O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2CO^2.$$



$$\underbrace{2(CaO,C^8H^7O^3)}_{\text{Butyrate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Butyrone.}}.$$



$$\underbrace{2(CaO,C^{10}H^9O^3)}_{\text{Valérate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2}_{\text{Valérone.}}.$$

Lorsqu'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge les vapeurs des acides volatils, on leur fait éprouver des décompositions semblables à celles dont nous venons de parler.

On a vu, dans le tableau précédent, que 2 équivalents d'acétate de chaux, soumis à la distillation, se décomposent en 2 équivalents de carbonate de chaux et en un corps volatil $C^6H^6O^2$ qui a été nommé *acétone*.

En examinant la distillation d'un certain nombre de sels de chaux, tels que les benzoates, les valérates, les butyrates, les margarates, les stéarates, etc., on est parvenu à produire une série de corps qui prennent naissance dans les mêmes conditions que l'acétone, et qui diffèrent de l'acide existant dans le sel de chaux, par 1 équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétones*.

Les principales acétones sont :

Acétone.	$C^6H^6O^2$.	Laurone.	$C^{46}H^{46}O^2$.
Benzone.	$C^{26}H^{10}O^2$.	Margarone	$C^{66}H^{66}O^2$.
Butyrone	$C^{14}H^{14}O^2$.	Métacétone	$C^{10}H^{10}O^2$.
Caprone.	$C^{22}H^{22}O^2$.	Myristone.	$C^{54}H^{54}O^2$.
Campholone.	$C^{38}H^{34}O^2$.	Palmitone.	$C^{62}H^{62}O^2$.
Dammarone.	$C^{76}H^{60}O^2$.	Pélargone.	$C^{34}H^{34}O^2$.
Euxanthone.	$C^{40}H^{12}O^{12}$.	Propione	$C^{10}H^{10}O^2$.
Chloreuxanthone	$C^{40}H^9Cl^3O^{12}$.	Stéarone.	$C^{56}H^{56}O^2$.
Bromeuxanthone	$C^{40}H^9Br^3O^{12}$.	Subérone	$C^{16}H^{14}O^2$.
Lactone.	$C^{10}H^8O^4$.	Valérone	$C^{18}H^{18}O^2$.

L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques détermine souvent leur décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau ; il arrive quelquefois que l'acide sulfurique se combine avec l'acide organique pour former un acide double.

Les acides organiques distillés avec de l'acide phosphorique sont, dans quelques cas, déshydratés et convertis en carbures d'hydrogène.

Modes de production des acides organiques.

Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxydation, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide plombique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore aqueux, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides dont la composition s'éloigne ordinairement beaucoup de celle des corps organiques que l'on a soumis à leur action : c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxydation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxydations très faibles, on doit employer l'acide plombique et l'acide azotique en présence d'une grande quantité d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxydation peu énergique et qui produit des acides présentant en général des relations de composition simples avec les corps qui les ont produits. Ainsi, l'hydrate de potasse oxyde un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone ; il produit les acides benzoïque, cinnamique, valérianique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxydation, soit par dédoublement : c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence de la potasse.

L'oxygène, en présence du noir de platine, peut oxyder les alcools et produire un certain nombre d'acides organiques : c'est sous cette influence que se forment les acides acétique, formique, valérianique, etc.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organiques : les fermentations acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique, se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se forme dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être produits par différentes méthodes : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; 2° en faisant agir de l'ammoniaque sur des corps organiques, ou bien en décomposant des sels ammoniacaux ; 3° en traitant par la potasse certaines matières neutres azotées.

Les acides azotés produits par ces méthodes diffèrent entre eux par leurs propriétés générales : les acides obtenus au moyen de l'acide azotique sont souvent jaunes ; ils forment avec les bases des sels qui détonent ou qui fusent, lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, et qui se rapprochent, sous ce rapport, des azotates : lorsqu'on chauffe leurs sels avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se dégage des vapeurs nitreuses.

Nous citerons les acides :

Nitranisique.	$C^{16}H^{9}(AzO^{4})O^{6}$.	Nitrodracylique . . .	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{4}$.
Nitrobenzoïque . . .	$C^{16}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$.	Nitromarique	$C^{40}H^{26}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Binitrobenzoïque . .	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.	Nitrophénésique . . .	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$.
Nitrocinnamique. . .	$C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.	Nitrophénisique . . .	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$.
Nitrocuminique . . .	$C^{20}H^{11}(AzO^{4})O^{4}$.	Nitrophtalique. . . .	$C^{16}H^{8}(AzO^{4})O^{6}$.
Binitrocuminique . .	$C^{20}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.	Nitrosalicylique . . .	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$.
Nitreuxanthique. . .	$C^{40}H^{16}(AzO^{4})O^{22}$.	Binitrosalicylique. . .	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{6}$.
Métacétonitrique. . .	$C^{6}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$.	Nitrotoluique.	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.

Les acides azotés qui dérivent d'un composé ammoniacal se rapprochent beaucoup par leurs caractères des acides azotés que l'on trouve dans l'organisation animale ou végétale ; leurs sels ne détonent pas sous l'influence de la chaleur ; lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent facilement de l'ammoniaque.

On est parvenu, dans ces derniers temps, à isoler plusieurs acides organiques anhydres, en faisant agir de l'oxychlorure de phosphore sur des sels organiques dont l'acide est monobasique. (M. Gerhardt.)

Ces acides, auxquels on a donné le nom générique d'*anhydrides*, ont pour caractère principal de reproduire les acides hydratés quand on les met en contact avec l'eau.

Les anhydrides se combinent entre eux, et forment une série d'anhydrides doubles, qui, en présence de l'eau, régénèrent deux acides hydratés. (M. Gerhardt.)

Nous donnons ici la liste des principaux anhydrides obtenus par la méthode précédente.

ANHYDRIDES SIMPLES.		ANHYDRIDES DOUBLES.		
A. acétique	$C^4H^3O^3$	A. acétobenzoïque	$C^{18}H^8O^6$	$= C^4H^3O^3,C^{14}H^5O^3$.
		A. acétosalycique	$C^{18}H^8O^8$	$= C^4H^3O^3,C^{14}H^5O^5$.
A. angélique	$C^{10}H^7O^3$	A. angélo-acétique	$C^{14}H^{10}O^6$	$= C^{10}H^7O^3,C^4H^3O^3$.
		A. angélobenzoïque	$C^{24}H^{12}O^6$	$= C^{10}H^7O^3,C^{14}H^5O^3$.
A. benzoïque	$C^{14}H^5O^3$	A. benzocuminique	$C^{34}H^{16}O^6$	$= C^{14}H^5O^3,C^{20}H^{11}O^3$.
		A. benzosalicylique	$C^{28}H^{10}O^8$	$= C^{14}H^5O^3,C^{14}H^5O^5$.
A. nitrobenzoïque	$C^{14}H^4(AzO^4)O^3$	A. benzonitrobenzoïque	$C^{28}H^9(AzO^4)O^6$	$= C^{14}H^5O^3,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
A. butyrique	$C^8H^7O^3$.			
A. caproïque	$C^{12}H^{11}O^3$.			
A. caprylique	$C^{16}H^{15}O^3$.			
A. cinnamique	$C^{18}H^7O^3$	A. cinnamobenzoïque	$C^{32}H^{12}O^6$	$= C^{18}H^7O^3,C^{14}H^5O^3$.
A. nitrocinnamique	$C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.			
A. cuminique	$C^{20}H^{11}O^3$	A. cumino-œnanthylique	$C^{34}H^{24}O^6$	$= C^{20}H^{11}O^3,C^{14}H^{13}O^3$.
A. myristique	$C^{28}H^{27}O^3$	A. mirystobenzoïque	$C^{42}H^{32}O^6$	$= C^{28}H^{27}O^3,C^{14}H^5O^3$.
A. œnanthylique	$C^{14}H^{13}O^3$	A. œnanthylobenzoïque	$C^{28}H^{18}O^6$	$= C^{14}H^{13}O^3,C^{14}H^5O^3$.
A. pélargonique	$C^{18}H^{17}O^3$	A. pélargobenzoïque	$C^{32}H^{22}O^6$	$= C^{18}H^{17}O^3,C^{14}H^5O^3$.
A. salicylique	$C^{14}H^5O^5$.			
A. valérique	$C^{10}H^9O^3$	A. valérobenzoïque	$C^{24}H^{14}O^6$	$= C^{10}H^9O^3,C^{14}H^5O^3$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES.

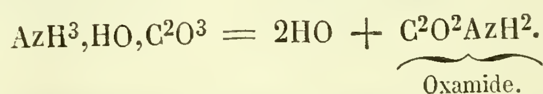
En étudiant la distillation de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas découvrit, en 1830, une nouvelle substance, l'*oxamide*, qui ne différait du sel ammoniacal que par 2 équivalents d'eau : voyant que l'oxamide pouvait, dans plusieurs circonstances, reprendre les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre en reconstituant de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas pensa, dès cette époque, que plusieurs sels ammoniacaux pourraient donner naissance à des corps comparables à l'oxamide, et il proposa de considérer cette substance comme le type d'une famille de corps auxquels il donna le nom d'*amides :* ces prévisions se sont réalisées, et la classe des amides tend chaque jour à s'augmenter à mesure que l'on étudie mieux les propriétés des sels ammoniacaux.

*On donne le nom d'*AMIDE *à tout corps azoté neutre, acide ou basique, qui diffère d'un sel ammoniacal par les éléments de l'eau, et qui régénère un sel ammoniacal lorsqu'on le soumet à des influences qui déterminent la fixation des éléments de l'eau.*

AMIDES NEUTRES.

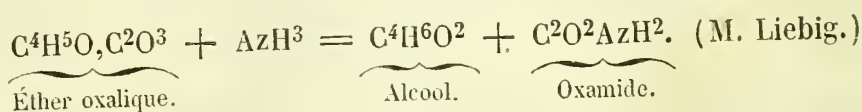
Les amides neutres sont appelées simplement *amides.* On les prépare par différentes méthodes :

1° Par la distillation des sels ammoniacaux. C'est ainsi que M. Dumas a préparé l'oxamide :



$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 2HO + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

2° Par l'action de l'ammoniaque liquide sur les éthers; il se forme alors de l'alcool et une amide :



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} \text{ (M. Liebig.)}$$

On voit que, dans cette réaction, 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec 1 équivalent d'oxygène de l'acide oxalique, pour former de l'eau qui s'unit à l'éther C^4H^5O contenu dans l'éther oxalique et donne naissance à de l'alcool $C^4H^6O^2$.

Ce mode de production des amides est beaucoup plus facile que celui qui repose sur la distillation des sels ammoniacaux; il est d'ailleurs d'une application générale et permet en quelque sorte de calculer la quantité d'amide qui doit se produire; tandis que dans la distillation d'un sel

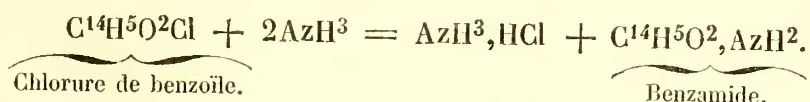
ammoniacal il est impossible d'empêcher la formation de produits secondaires (cyanogène, carbonate d'ammoniaque, etc.) qui entraînent nécessairement une perte de produits.

Pour obtenir une amide par la seconde méthode, il suffit de mettre de l'ammoniaque liquide en contact avec un éther composé. L'amide se forme quelquefois instantanément : exemple, l'oxamide, la mucamide ; quelquefois la réaction ne se manifeste qu'au bout de quelques minutes : exemple, la chloracétamide ; d'autres fois, le contact doit être prolongé pendant plusieurs heures : exemple, l'acétamide; il peut arriver enfin que la réaction soit d'une grande lenteur et qu'elle exige plusieurs mois, comme pour la margaramide.

On peut faciliter la production de certaines amides en introduisant le mélange d'éther et d'ammoniaque dans des tubes que l'on ferme des deux bouts à la lampe et que l'on expose pendant quelques jours à une température de 100°. C'est ainsi qu'on a pu préparer plusieurs amides, et notamment la benzamide, qui, par le procédé ordinaire, exige plusieurs mois pour se produire. (MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.)

3° On peut encore obtenir des amides neutres en soumettant à l'action du gaz ammoniac certains acides anhydres provenant de la déshydratation d'un acide organique. On a préparé par cette méthode la lactamide $C^6H^5O^4,AzH^2$, en faisant passer du gaz ammoniac sur la lactide $C^6H^4O^4$.

4° On obtient quelquefois des amides en traitant par l'ammoniaque des corps chlorés. Ainsi la benzamide prend naissance dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de benzoïle :



$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}}$$

5° Il peut arriver que les amides résultent du dédoublement d'un corps azoté. On a obtenu la benzamide en traitant l'acide hippurique par l'acide plombique.

Les amides sont en général peu solubles dans l'eau froide. On cite cependant quelques amides, telles que l'acétamide, la métacétamide, qui sont très solubles et même déliquescentes. Leur saveur est quelquefois légèrement sucrée. Presque toutes les amides sont fusibles, plusieurs sont volatiles. Le plus grand nombre des amides sont décomposées par une température élevée, et donnent du cyanogène et du paracyanogène. (M. Malaguti.)

Les amides se transforment en sels ammoniacaux par une longue ébullition avec de l'eau. Cette transformation devient plus rapide lorsqu'on dépasse une température de 100°.

Les alcalis employés à froid n'exercent pas d'action immédiate sur les amides ; mais, par un contact prolongé, ils déterminent leur transformation en sels ammoniacaux. Si l'alcali employé est de l'ammoniaque, on

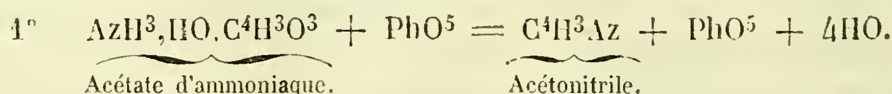
obtient un sel ammoniacal par la décomposition de l'amide ; mais si l'alcali agissant est de la potasse ou de la soude, le sel ammoniacal est décomposé à mesure qu'il se forme, l'ammoniaque est mise en liberté, et l'on obtient un sel à base de potasse ou de soude.

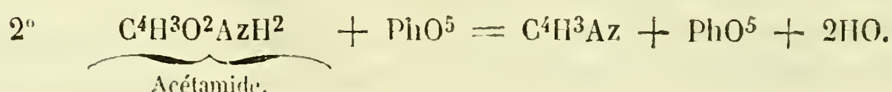
La transformation des amides en sels ammoniacaux sous l'influence des alcalis est d'autant plus prompte que l'on fait intervenir l'action d'une chaleur plus forte. Aussi, pour reconnaître dans un corps la présence d'une amide, doit-on le broyer à froid avec un peu de chaux hydratée ou avec une dissolution concentrée de potasse. Il ne se fait pas d'abord de dégagement d'ammoniaque, mais en faisant bouillir, la production d'ammoniaque se manifeste aussitôt.

Les acides minéraux étendus d'eau décomposent également les amides et les transforment en sels ammoniacaux ; seulement leur action est plus lente que celle des alcalis. Mais si l'on opère à chaud, la transformation est rapide : il se forme un sel ammoniacal qui contient l'acide minéral employé, et l'on obtient à l'état libre l'acide dérivé de l'amide.

L'action des acides concentrés sur les amides n'est pas la même que celle des acides étendus ; elle se complique nécessairement de l'action particulière de l'acide minéral employé sur l'acide organique dérivé de l'amide. Ainsi l'acide oxalique est décomposé par l'acide sulfurique concentré en acide carbonique et en oxyde de carbone. On comprend donc que l'acide sulfurique concentré, agissant sur l'oxamide, produise du sulfate d'ammoniaque et un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Toutes les fois qu'un acide organique est attaquable par l'acide azotique, en soumettant son amide à l'action de ce dernier acide, il se dégage en abondance de l'azote et des vapeurs rutilantes.

L'action de l'acide phosphorique anhydre sur les amides mérite de fixer l'attention des chimistes. L'étude de cette action a jeté un jour inattendu sur l'histoire des amides. L'acide phosphorique anhydre soustrait seulement aux amides les éléments de 2 équivalents d'eau. L'influence de cet acide anhydre peut donc être considérée comme purement déshydratante, ce qui s'accorde, du reste, avec le mode d'action général de ce corps. Si, au lieu de faire agir l'acide phosphorique anhydre sur les amides, on le fait agir sur les sels ammoniacaux correspondants, on arrive encore au même résultat : dans un cas, l'acide phosphorique enlève 2 équivalents d'eau, et dans l'autre cas il en prend 4. L'exemple suivant mettra en évidence le résultat de cette action :


1° $\underbrace{AzH^3,HO.C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} + PhO^5 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétonitrile.}} + PhO^5 + 4HO.$


2° $\underbrace{C^4H^3O^2AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + PhO^5 = C^4H^3Az + PhO^5 + 2HO.$

Mais cette action n'est pas générale pour toutes les amides. Tandis que la benzamide, la cuminamide, la cinnamide se laissent enlever les éléments de 2 équivalents d'eau par l'acide phosphorique anhydre, la salicylamide, la succinamide, la mucamide, la pyromucamide, etc., résistent à cet agent, ou du moins se décomposent sans donner de résultats nets.

Le produit de la déshydratation des amides porte le nom générique de *nitrile* (benzonitrile, valéronitrile, etc.). Tous les nitriles n'ont pas les mêmes caractères généraux. Ceux qui se rattachent aux acides gras sont de véritables cyanhydrates que l'on peut préparer par des procédés autres que ceux employés pour la déshydratation des amides, tandis que les nitriles qui se rattachent à des acides ordinaires n'ont rien de commun avec les cyanhydrates. Ce principe ressort nettement des deux exemples suivants :

1° La métacétamide $C^6H^7O^2Az$ se transforme en métacétonitrile C^6H^5Az. Ce nouveau produit présente une identité complète avec l'éther cyanhydrique de l'alcool que l'on obtient par l'action réciproque du sulfovinate de potasse et du cyanure de potassium; de plus, mis en contact avec le potassium, il donne naissance à du cyanure de potassium en laissant dégager de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux.

2° La benzamide $C^{14}H^7O^2Az$ se convertit en benzonitrile $C^{14}H^5Az$, qui n'offre aucune des propriétés des cyanhydrates.

Cette distinction des nitriles cyanhydriques et des nitriles proprement dits, qui permet de diviser les amides neutres qui donnent les nitriles en deux groupes, est du reste justifiée par la décomposition que ces amides éprouvent sous l'influence du potassium : celles qui donnent des nitriles cyanhydriques donnent seules du cyanure de potassium, de l'hydrogène et des gaz hydrocarburés.

On pourrait donc partager d'abord les amides neutres en deux grandes classes : la première renfermerait les amides qui cèdent aux corps déshydratants 2 équivalents d'eau en se transformant en un produit d'une composition bien définie; la deuxième contiendrait les amides qui, dans les mêmes circonstances, se comportent tout autrement et subissent en général une décomposition complexe. La première classe pourrait, à son tour, être divisée en deux groupes, dont l'un serait formé par les amides pouvant donner les cyanures, et l'autre par les amides ne donnant que les nitriles. (MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

Le perchlorure de phosphore se comporte avec les amides comme l'acide phosphorique anhydre (M. Cahours). La baryte caustique produit les mêmes transformations (MM. Laurent et Chancel). Mais l'application de ces deux agents n'est pas aussi générale que celle de l'acide phosphorique anhydre. Ainsi, tandis que l'on obtient, par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide, autant de benzonitrile que la théorie

l'indique, et par l'action de la baryte caustique sur la butyramide, une grande quantité de butyronitrile (cyanhydrate de métacétène), on ne produit en faisant agir ces deux agents sur l'acétamide, que des traces d'acétonitrile (cyanhydrate de méthylène).

L'oxalate d'aniline, soumis à la distillation sèche, se comporte comme l'oxalate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'il abandonne les éléments de 2 équivalents d'eau et se transforme en *oxanilide*. Cette substance est comparable en tout point à l'oxamide : en effet, l'oxanilide n'est attaquée à froid ni par les acides, ni par les alcalis, mais la potasse concentrée et bouillante la décompose en aniline et en oxalate de potasse.

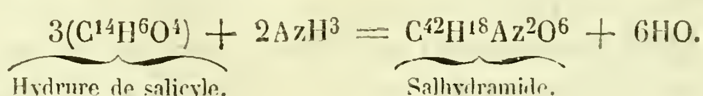
L'oxamide étant le type des amides, on peut dire que l'oxanilide est également le type des anilides : mais les amides et les anilides se confondent dans le même genre, et ne se distinguent entre elles que par la nature de l'alcali dont elles proviennent. Au reste, les réactions sont les mêmes des deux côtés. (M. GERHARDT.)

La famille des anilides deviendra probablement aussi nombreuse que celle des amides, les autres bases organiques produiront des familles analogues. C'est ainsi qu'on a obtenu de véritables amides avec la naphtalidame qui est une base organique (M. Laurent). Le parallélisme entre ces bases et l'ammoniaque est si prononcé, que si l'ammoniaque engendre des amides acides, ou bien des corps se rattachant indirectement aux amides, on voit ces alcaloïdes se comporter de la même manière.

La découverte des anilides permet de supposer que bien des matières neutres azotées d'origine organique, dont on ignore jusqu'à présent la constitution, pourraient être envisagées comme des amides. C'est, en effet, ce qu'on a démontré pour l'asparagine. Cette matière neutre azotée que l'on trouve dans les asperges, dans la racine de guimauve et dans les vesces, n'est autre chose que l'amide de l'acide malique. (M. Piria.)

Plusieurs huiles volatiles, qui paraissent faire partie du groupe des aldéhydes, ont la propriété de laisser dégager de l'eau quand on les met en contact avec l'ammoniaque, et de donner naissance à des substances que l'on doit placer à côté des amides, et que l'on a nommées *hydramides*. Leur composition représente la somme de 3 équivalents de l'huile volatile, et de 2 équivalents d'ammoniaque, moins les éléments de 6 équivalents d'eau : en restituant à ces substances précisément la quantité d'eau qui s'est dégagée, on reproduit les corps qui les ont formées.

Nous trouverons un exemple de cette réaction dans l'essence de reine-des-prés (hydrure de salicyle) :



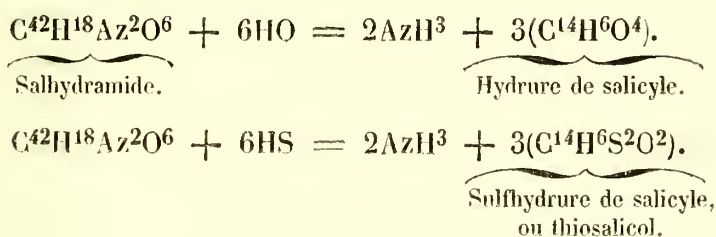
$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}} + 6HO.$$

L'eau ou les alcalis transforment la salhydramide en hydrure de salicyle et en ammoniaque.

Les essences d'amandes amères, de cannelle, de cumin, d'anis, etc., présentent des réactions semblables.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur les hydramides, est comparable à celle de l'eau. Seulement l'huile régénérée renferme du soufre à la place de l'oxygène qu'elle a perdu en se transformant en hydramide.

Ce résultat important est représenté par les formules suivantes :



$$\underbrace{C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}}_{\text{Salhydramide.}} + 6HO = 2AzH^{3} + \underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{4})}_{\text{Hydrure de salicyle.}}$$

$$C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6} + 6HS = 2AzH^{3} + \underbrace{3(C^{14}H^{6}S^{2}O^{2})}_{\text{Sulfhydrure de salicyle, ou thiosalicol.}}$$

Si l'essence soumise à l'expérience n'avait contenu que 2 molécules d'oxygène, elle serait, après la réaction, complétement désoxygénée. C'est, du reste, ce qui ressort du tableau suivant :

Huile volatile d'amandes amères. .	= $C^{14}H^{6}O^{2}$.	$C^{14}H^{6}S^{2}$	= thiobenzol.
Huile volatile de reine-des-prés . .	= $C^{14}H^{6}O^{4}$.	$C^{14}H^{6}S^{2}O^{2}$	= thiosalicol.
Huile volatile de cannelle.	= $C^{18}H^{8}O^{2}$.	$C^{18}H^{8}S^{2}$	= thiocinnol.
Huile volatile d'anis.	= $C^{16}H^{8}O^{4}$.	$C^{16}H^{8}S^{2}O^{2}$	= thianisol.
Huile volatile de cumin.	= $C^{20}H^{12}O^{2}$.	$C^{20}H^{12}S^{2}$	= thiocumol.
Huile volatile artificielle de son. .	= $C^{10}H^{4}O^{4}$.	$C^{10}H^{4}S^{2}O^{2}$	= thiofurfol.

(M. Cahours.)

Le composé correspondant, formé par l'aldéhyde, a été obtenu :

Aldéhyde. . . . . = $C^{4}H^{4}O^{2}$. $C^{4}H^{4}S^{2}$. = thialdéhyde.

(M. Weidenbusch.)

Nous donnons ici le tableau des principales amides, des principales hydramides et des principaux nitriles.

AMIDES.

Acétamide.	$C^{4}H^{5}AzO^{2}$.
Acétamide trichlorée (chloracétamide).	$C^{4}Cl^{3}H^{2}AzO^{2}$.
Adipamide.	$C^{6}H^{6}AzO^{2}$.
Anisamide.	$C^{16}H^{9}AzO^{4}$.
Benzamide.	$C^{14}H^{7}AzO^{2}$.

Benzamide nitrée	$C^{14}H^{6}(AzO^{4})AzO^{2}$.
Benzamide sulfurée	$C^{14}H^{7}AzS^{2}$.
Benzilamide	$C^{28}H^{13}AzO^{4}$.
Butyramide	$C^{8}H^{9}AzO^{2}$.
Camphoramide	$C^{20}H^{18}Az^{2}O^{4}$.
Capramide	$C^{20}H^{21}AzO^{2}$.
Carbamide	$C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}$.
Chlorocarbéthamide	$C^{10}H^{6}Cl^{7}Az^{3}O^{3}$.
Chlorosuccilamide	$C^{4}Cl^{2}O,H^{2}Az$.
Cinnamamide	$C^{18}H^{9}AzO^{2}$.
Citramide	$C^{12}H^{11}Az^{3}O^{8}$.
Cuminamide	$C^{20}H^{13}AzO^{2}$.
Cyanamide	$C^{2}H^{2}Az^{2}$.
Diméthyloxamide	$C^{8}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
Dinapthylcarbamide	$C^{42}H^{16}Az^{2}O^{2}$.
Éthylacétamide	$C^{8}H^{9}AzO^{2}$
Éthyldiacétamide	$C^{12}H^{11}AzO^{4}$.
Fumaramide	$C^{4}H^{3}AzO^{2}$.
Isamide	$C^{32}H^{14}Az^{4}O^{6}$.
Isamide chlorée	$C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{4}O^{6}$.
Isamide bichlorée	$C^{32}H^{10}Cl^{4}Az^{4}O^{6}$.
Lactamide	$C^{6}H^{7}AzO^{5}$.
Malamide (asparagine)	$C^{4}H^{4}AzO^{3}$.
Margaramide	$C^{34}H^{35}AzO^{2}$.
Métacétamide	$C^{6}H^{7}AzO^{2}$.
Mucamide	$C^{12}H^{12}Az^{2}O^{12}$.
Nitrocinnamide	$C^{18}H^{18}Az^{2}O^{6}$.
OEnanthylamide	$C^{14}H^{15}AzO^{2}$.
Oxamide	$C^{2}H^{2}AzO^{2}$.
Phénylcarbamide	$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$.
Pimélamide	$C^{7}H^{7}AzO^{2}$.
Pyromucamide	$C^{10}H^{5}AzO^{4}$.
Pyromucamide biamidée	$C^{10}H^{6}Az^{2}O^{2}$.
Pyrotartramide	$C^{10}H^{10}Az^{2}O^{4}$.
Ricinolamide	$C^{36}H^{35}AzO^{4}$.
Salicylamide	$C^{14}H^{7}AzO^{4}$.
Salicylamide chlorée	$C^{14}H^{6}ClAzO^{4}$.
Salicylamide bromée	$C^{14}H^{6}BrAzO^{4}$.
Salicylamide nitrée (anilamide)	$C^{14}H^{6}(AzO^{4})AzO^{4}$.
Salicylamide nitrobichlorée (chloranilamide)	$C^{14}H^{4}Cl^{2}(AzO^{4})AzO^{4}$.
Sébamide	$C^{20}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
Subéramide	$C^{16}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
Succinamide	$C^{8}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
Sulfamide	SO^{2},AzH^{2}.
Sulfonaphtalicarbamide	$C^{42}H^{16}Az^{2}S^{2}$.
Tartramide	$C^{8}H^{8}Az^{2}O^{8}$.
Valéramide	$C^{10}H^{11}AzO^{2}$.

NITRILES.

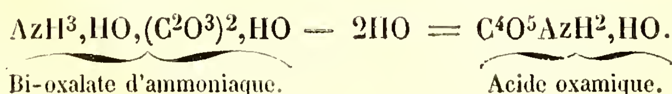
Acétonitrile (éther cyanhydrique de l'esprit de bois). . .	$C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.
Acétonitrile trichloré.	C^4Cl^3Az.
Benzonitrile.	$C^{14}H^5Az$.
Butyronitrile	C^8H^7Az.
Caproïnitrile (éther cyanhydrique de l'huile de pomme de terre)	$C^{12}H^{11}Az = C^{10}H^{11}Cy$.
Cumonitrile	$C^{20}H^{11}Az$.
Métacétonitrile (éther cyanhydrique de l'alcool).	C^6H^5Az.
Valéronitrile.	$C^{10}H^9Az$.

HYDRAMIDES.

Anishydramide	$C^{48}H^{24}AzO^6$.
Benzhydramide	$C^{42}H^{18}Az^2$.
Hydrobenzamide.	$C^{42}H^{18}Az^2$.
Benzoïnamide	$C^{42}H^{18}Az^2$.
Cinnhydramide	$C^{54}H^{24}Az^2$.
Cuminhydramide	$C^{60}H^{36}Az^2$.
Furfuramide.	$C^{30}H^{12}Az^2O^6$.
Salhydramide	$C^{42}H^{18}Az^2O^6$.
Salhydramide trichlorée	$C^{42}H^{15}Cl^3Az^2O^6$.
Salhydramide tribromée	$C^{42}H^{15}Br^3Az^2O^6$.

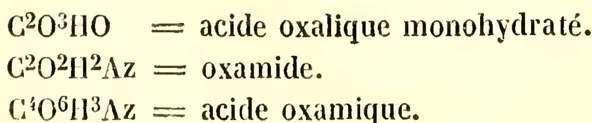
AMIDES ACIDES.

C'est à M. Balard qu'est due la découverte du type des amides acides, ou *acides amidés*. En distillant du bi-oxalate d'ammoniaque, M. Balard a obtenu une substance azotée qu'il a appelée *acide oxamique*, et qui ne diffère du bi-oxalate d'ammoniaque que par les éléments de 2 équivalents d'eau :



$$\underbrace{AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Bi-oxalate d'ammoniaque.}} - 2HO = \underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}}$$

On voit facilement que la formule de l'acide oxamique représente une combinaison d'oxamide et d'acide oxalique. En effet :



C^2O^3HO = acide oxalique monohydraté.
$C^2O^2H^2Az$ = oxamide.
$C^4O^6H^3Az$ = acide oxamique.

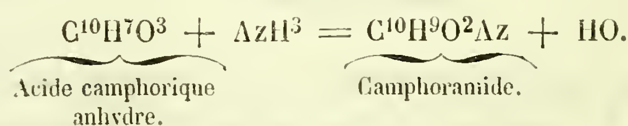
Cet acide se transforme très facilement en bi-oxalate d'ammoniaque,

par l'action de l'eau à + 100°. On doit donc le considérer comme une amide.

M. Balard avait entrevu une grande ressemblance entre l'acide oxamique et le produit de l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres ; mais c'est M. Laurent qui a mis en évidence cette analogie, et développé la théorie des acides amidés.

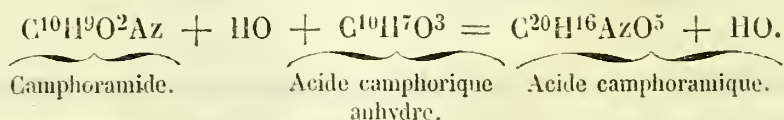
On sait que l'ammoniaque ne peut former de sels ammoniacaux qu'en se combinant avec des acides hydratés ; cependant on obtient souvent des combinaisons ammoniacales définies, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur les acides anhydres. M. Laurent a produit une combinaison de cette espèce en faisant agir du gaz ammoniac sur l'acide camphorique anhydre ; il lui a trouvé la même composition qu'au camphorate d'ammoniaque ordinaire, moins les éléments de 2 équivalents d'eau ; et de plus, ce corps, traité à froid par les alcalis, laisse dégager de l'ammoniaque.

M. Laurent ayant observé que les corps obtenus en faisant agir de l'ammoniaque sur les acides anhydres n'abandonnent aux réactifs que la moitié de leur azote sous forme d'ammoniaque ; et de plus, ayant constaté que l'on peut en retirer un acide, qui n'est plus le même que celui qu'on a employé d'abord, a établi que l'ammoniaque anhydre et les acides anhydres donnent de véritables sels ammoniacaux, dont les acides sont des acides amidés semblables à l'acide oxamique. Prenons comme exemple l'acide camphorique anhydre. Si l'on fait agir sur ce corps du gaz ammoniac, on peut concevoir d'abord la formation d'une amide, la *camphoramide :*



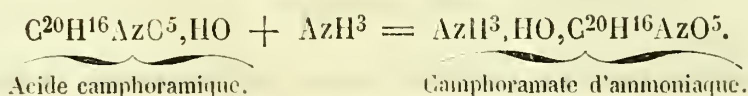
$$\underbrace{C^{10}H^7O^3}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{10}H^9O^2Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO.$$

Mais l'eau qui s'est formée hydrate une seconde molécule d'acide camphorique anhydre et le transforme en acide camphorique ordinaire : cet acide naissant se combine avec la camphoramide, et forme de l'acide camphoramique. En effet :



$$\underbrace{C^{10}H^9O^2Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO + \underbrace{C^{10}H^7O^3}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} = \underbrace{C^{20}H^{16}AzO^5 + HO.}_{\text{Acide camphoramique.}}$$

Cet acide camphoramique, ainsi formé, s'unit à l'ammoniaque pour produire un sel ammoniacal :



$$\underbrace{C^{20}H^{16}AzC^5,HO}_{\text{Acide camphoramique.}} + AzH^3 = \underbrace{AzH^3,HO,C^{20}H^{16}AzO^5.}_{\text{Camphoramate d'ammoniaque.}}$$

On conçoit donc maintenant que le sel ammoniacal qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur un acide anhydre ne contienne que la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque.

Cette théorie ingénieuse a fait disparaître une foule d'anomalies, et a assigné à plusieurs corps de nature incertaine leur véritable place. Elle a jeté un jour nouveau sur la constitution des produits dus à l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres; et sur la nature des *améthanes*, qui ne sont autre chose que les éthers des acides amidés.

En résumé, les amides acides peuvent provenir de sels ammoniacaux acides, aussi bien que de l'action mutuelle du gaz ammoniac et des acides anhydres. Elles peuvent être considérées comme une combinaison d'une amide avec un acide. En s'assimilant les éléments de l'eau, elles se transforment en sels ammoniacaux.

Si l'on distille les acides amidés, on obtient des amides d'une espèce particulière que l'on appelle *imides*, et qui sont aux acides amidés ce que les nitriles sont aux amides.

Le tableau suivant présente la liste des principales amides acides et des principales imides.

AMIDES ACIDES.

Acide benzamique.	$C^{14}H^7AzO^4$.
Acide carbamidique.	$C^2H^2AzO^3,HO$.
Acide camphoramique.	$C^{20}H^{16}AzO^5.HO$.
Acide chloracétamique	$C^4HCl^4AzO^2$.
Acide chrysammamique.	$C^{28}H^8Az^6O^{22}$.
Acide citraconamique	$C^{10}H^7AzO^6$.
Acide coménamique.	$C^{12}H^5AzO^8,4HO$.
Acide gallamique	$C^{14}H^7AzO^8,3HO$.
Acide isamique	$C^{32}H^{12}Az^3O^7,HO$.
Acide isamique chloré.	$C^{32}H^{10}Cl^2Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bichloré.	$C^{32}H^8Cl^4Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bromé.	$C^{32}H^{10}Br^2Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bibromé.	$C^{32}H^8Br^4Az^3O^7,HO$.
Acide lactamique	$C^{12}H^{12}AzO^9,HO$.
Acide méconamique	$C^{14}H^5AzO^{12}$.
Acide oxamique	$C^4O^5AzH^2,HO$.
Acide phtalamique.	$C^{16}H^6AzO^5,HO$.
Acide sébamique.	$C^{20}H^{19}AzO^6$.
Acide succinamique.	$C^8H^6AzO^5,HO$.
Acide sulfamidique.	$S^2O^5AzH^2,HO$.
Acide sulfocarbamique	$C^4H^3AzS^4$.
Acide tartramique	$C^8H^6AzO^9,HO$.

IMIDES.

Benzimide.	$C^{28}H^{11}AzO^{4}$.
Benzilimide.	$C^{28}H^{11}AzO^{2}$.
Camphimide	$C^{20}H^{15}AzO^{4}$.
Citraconimide.	$C^{10}H^{5}AzO^{4}$.
Fumarimide.	$C^{8}H^{3}AzO^{4}$.
Mellimide (paramide).	$C^{8}HAzO^{4}$.
Phtalimide	$C^{16}H^{5}O^{4}Az$.
Succinimide.	$C^{8}H^{5}AzO^{4}$.

AMIDES BASIQUES.

Tout porte à croire que la plupart des alcalis organiques seront envisagés comme des amides; mais cette théorie n'est pas encore suffisamment établie pour que nous l'admettions ici.

Nous devons dire cependant que l'urée et la mélamine de M. Liebig, qui fonctionnent comme de véritables bases, se comportent également comme des amides. Il en est de même de l'aniline, qu'on peut considérer comme de l'amide phénique. On doit donc espérer que l'étude approfondie des amides permettra un jour de connaître la véritable constitution des alcaloïdes, et même de les produire artificiellement.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ACIDES

QUI SE TROUVENT DANS LES VÉGÉTAUX.

On vient de voir que les acides organiques prennent naissance dans un grand nombre de réactions, et qu'il existe peu de corps qui ne produisent un ou plusieurs acides, quand on les soumet à l'action des différents réactifs.

Il nous a paru impossible de réunir dans un seul groupe tous les acides organiques connus jusqu'à présent et d'en présenter les propriétés, avant d'avoir parlé des corps qui les produisent. Dans bien des cas, en effet, l'histoire d'un acide organique présente une connexion si intime avec celle de la substance qui l'a formé, qu'il est impossible de parler de l'un sans exposer en même temps les propriétés de l'autre.

Nous nous contenterons donc d'examiner ici les principaux acides qui existent dans l'organisation végétale, en laissant les autres acides à côté des corps dont ils dérivent ; nous trouverons ainsi l'avantage de développer les propriétés générales des acides organiques, sans anticiper cependant sur les propriétés des corps neutres.

Voici la liste des principaux acides qui se trouvent dans les végétaux :

Acide oxalique hydraté	C^2O^3,HO.
Acide acétique hydraté.	$C^4H^3O^3,HO$.
Acide formique hydraté.	C^2HO^3,HO.
Acide tartrique hydraté	$C^8H^4O^{10},2HO$.
Acide paratartrique hydraté.	$C^8H^4O^{10},2HO$.
Acide citrique hydraté.	$C^{12}H^5O^{11},3HO$.
Acide aconitique hydraté	$C^{12}H^3O^9,3HO$.
Acide malique hydraté	$C^8H^4O^8,2HO$.
Acide fumarique hydraté	C^4HO^3,HO.
Acide lactique hydraté.	$C^6H^5O^5,HO$.
Acide tannique hydraté	$C^{18}H^5O^9,3HO$.
Acide gallique hydraté.	$C^7HO^3,3HO$.
Acide méconique hydraté	$C^{14}HO^{11},3HO$.
Acide quinique hydraté.	$C^7H^4O^4,2HO$.
Acide pectique hydraté	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$.

ACIDE OXALIQUE. C^2O^3,HO.

C^2	150,00	26,66
O^3	300,00	53,33
HO	112,50	20,01
	562,50	100,00

Historique.

L'acide oxalique, dont l'existence avait été entrevue, en 1668, par Duclos, a été découvert par Bergmann en 1776.

Scheele démontra, en 1784, que l'acide obtenu par Bergmann, en traitant le sucre par l'acide azotique, était identique avec celui que contient l'oseille : il donna à cet acide le nom sous lequel il est connu aujourd'hui.

Considérations générales sur la constitution de l'acide oxalique.

L'acide oxalique cristallisé a pour formule : $C^2O^3,3HO$. Desséché dans le vide, il perd deux de ses équivalents d'eau et devient C^2O^3,HO. Ce dernier équivalent peut aussi être éliminé par certaines bases, comme les oxydes d'argent et de plomb. La formule des oxalates anhydres est donc MO,C^2O^3.

Parmi les acides organiques, les acides oxalique, mellitique, rhodizonique et croconique sont les seuls qui, dans leurs combinaisons salines, ne contiennent pas d'hydrogène. L'acide oxalique se place, sous le rapport de sa composition, entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

En effet :

2 équivalents d'oxyde de carbone. . . . . $= C^2O^2$.
1 équivalent d'acide oxalique dans les oxalates . . . $= C^2O^3$.
2 équivalents d'acide carbonique . . . . $= C^2O^4$.

Nous adopterons l'hypothèse qui consiste à considérer l'acide oxalique comme un hydrate ayant pour formule C^2O^3,HO. Cette hypothèse est, en effet, la plus simple de toutes celles qui ont été proposées pour représenter la constitution de l'acide oxalique, et se trouve d'ailleurs en harmonie avec la nomenclature généralement admise ; elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir être appliquée à tous les autres acides.

Dulong avait proposé de considérer l'acide oxalique comme un hydracide ayant pour formule C^2O^4,H.

En réagissant sur un oxyde métallique MO, cet hydracide produirait, comme les autres hydracides, de l'eau et un composé C^2O^4,M. Dans cette manière de voir, les oxalates seraient des combinaisons de métaux avec un radical C^2O^4, c'est-à-dire avec un corps présentant la composition même de l'acide carbonique.

Cette hypothèse ne paraît pas s'accorder avec les propriétés de l'acide oxalique. Si l'acide oxalique était, en effet, un hydracide, il est probable que le chlore devrait le décomposer et isoler son radical; tandis que le chlore est sans action sur l'acide oxalique.

Une troisième hypothèse a fait considérer l'acide oxalique comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical C^2O^2, l'*oxalyle.*

Ce radical représente 2 équivalents d'oxyde de carbone.

Enfin, en voyant que l'acide oxalique anhydre se place par sa composition entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, quelques chimistes ont proposé de le nommer *acide carboneux* ou *acide hypocarbonique*, et de le considérer comme un oxyde du carbone en lui donnant pour formule $CO^{1\frac{1}{2}}$. Mais dans cette hypothèse, on comprend difficilement que l'acide oxalique, qui est moins oxygéné que l'acide carbonique, puisse présenter cependant une énergie plus grande. L'acide oxalique viendrait au moins faire une exception aux observations générales que l'on a faites sur l'énergie des acides. On admet généralement que si l'oxygène forme plusieurs acides avec le même radical, celui qui contient la plus grande quantité d'oxygène est le plus énergique. C'est ainsi que les acides sulfurique et phosphorique déplacent de leurs combinaisons les acides phosphoreux, sulfureux et les acides de la série thionique.

Propriétés.

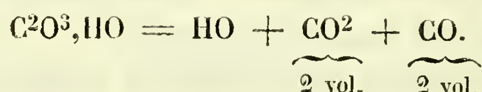
L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques terminés par des surfaces unies ou des sommets dièdres. Ces cristaux sont incolores et d'une transparence parfaite. Mis en contact avec de l'eau, ils s'y dissolvent en faisant entendre une sorte de décrépitation qui paraît être produite par le dégagement d'une petite quantité de gaz emprisonnée dans ces cristaux au moment de leur formation.

8 parties d'eau froide dissolvent 1 partie d'acide oxalique : l'eau bouillante en dissout son propre poids. Cet acide est également soluble dans l'alcool.

La saveur de l'acide oxalique est aigre et piquante. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

L'acide oxalique entre en fusion vers 100°, et perd les deux tiers de son eau de cristallisation, ou 28 pour 100. A une température plus élevée, vers 180°, l'acide monohydraté C^2O^3,HO se divise en deux parties : l'une se sublime sans altération, et l'autre se décompose.

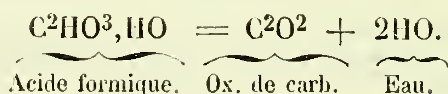
Si l'acide oxalique anhydre C^2O^3, que nous supposons combiné avec de l'eau dans l'acide ordinaire, se dédoublait, sous l'influence de la chaleur, en oxyde de carbone et en acide carbonique sans produire aucun autre corps, il se formerait nécessairement des volumes égaux de ces deux gaz ; car la composition de l'acide oxalique peut être représentée par des équivalents égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone qui correspondent chacun à 2 volumes de gaz. En effet,



$$C^2O^3,HO = HO + \underbrace{CO^2}_{\text{2 vol.}} + \underbrace{CO}_{\text{2 vol.}}.$$

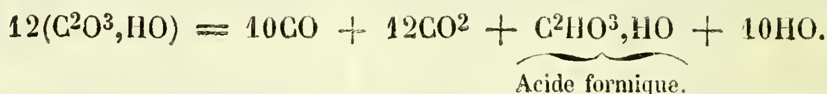
Mais Gay-Lussac a constaté une diminution dans la proportion de l'oxyde de carbone. En faisant l'analyse du mélange gazeux, on ne trouve que 5 volumes d'oxyde de carbone contre 6 d'acide carbonique : cela tient à ce qu'il se forme en même temps de l'acide formique.

Or, cet acide peut être représenté par de l'eau et de l'oxyde de carbone :



$$\underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{C^2O^2}_{\text{Ox. de carb.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}.$$

L'action de la chaleur sur l'acide oxalique peut donc être exprimée par la formule suivante :



$$12(C^2O^3,HO) = 10CO + 12CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 10HO.$$

L'acide sulfurique concentré exerce sur l'acide oxalique une action caractéristique.

On sait que l'acide sulfurique a pour l'eau une grande affinité ; en réagissant à chaud sur l'acide oxalique hydraté, il le décompose en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Cette décomposition permet de préparer facilement l'oxyde de carbone et confirme la composition de l'acide oxalique que nous avons donnée précédemment. En recueillant le mélange gazeux qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, et le traitant par une dissolution concentrée de potasse, on dissout 1 volume d'acide carbonique, et il reste un égal volume d'oxyde de carbone pur.

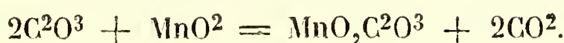
L'action des corps oxydants sur l'acide oxalique est facile à prévoir. En rapprochant, en effet, la composition de l'acide oxalique anhydre C^2O^3 de celle de l'acide carbonique C^2O^4, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène.

Les corps oxygénant pourront donc transformer l'acide oxalique en acide carbonique. C'est ainsi que l'acide azotique, qui, par son action sur

les corps neutres, forme d'abord de l'acide oxalique, transforme ensuite l'acide oxalique en acide carbonique. Toutefois cette décomposition ne se fait qu'avec lenteur.

Le peroxyde de manganèse, les sesqui-oxydes de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, etc., décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxygène.

Ces oxydes, une fois ramenés à un degré inférieur d'oxydation, s'unissent à une certaine quantité d'acide oxalique pour former des oxalates : c'est ainsi qu'en réagissant sur 1 équivalent de bi-oxyde de manganèse, 2 équivalents d'acide oxalique donnent 1 équivalent d'oxalate de manganèse et 2 équivalents d'acide carbonique :



$$2C^2O^3 + MnO^2 = MnO,C^2O^3 + 2CO^2.$$

Nous avons vu que cette réaction peut être mise à profit pour le dosage du manganèse.

L'acide oxalique réduit les dissolutions d'or, et particulièrement le chlorure. Il en sépare le métal à l'état de pureté. L'eau intervient dans cette décomposition ; son hydrogène s'unit au chlore et son oxygène transforme l'acide oxalique en acide carbonique :



$$Au^2Cl^3 + 3C^2O^3 + 3HO = 3HCl + 6CO^2 + 2Au.$$

État naturel.

L'acide oxalique est très répandu dans la nature organique. On le rencontre à l'état de liberté dans les poils du pois chiche (*Cicer arietinum*); il est ordinairement combiné avec des bases, le plus souvent avec la potasse, la soude ou la chaux. C'est ainsi qu'on le trouve dans l'oseille et dans les autres espèces d'*oxalis* à l'état de bi-oxalate de potasse; dans la barille et dans les plantes marines, à l'état d'oxalate neutre de soude. Les lichens qui croissent sur des pierres calcaires contiennent tous de l'oxalate de chaux ; souvent même la proportion de ce sel atteint les trois quarts du poids de certaines espèces de lichens.

L'oxalate de chaux constitue presque entièrement les calculs urinaires désignés, à cause de leur forme et de leur couleur, sous le nom de *calculs mûraux*.

On trouve quelquefois dans des lignites un oxalate basique de sesqui-oxyde de fer, que les minéralogistes désignent sous le nom de *humboldtite*.

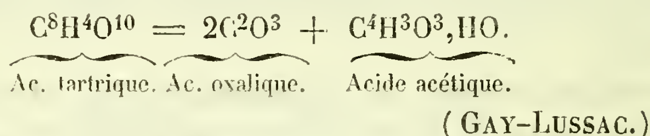
Préparation.

L'acide oxalique prend naissance dans un très grand nombre de réac-

tions. Tous les corps qui retiennent faiblement leur oxygène, tels que l'acide azotique, l'acide plombique, le permanganate de potasse, etc., transforment les matières organiques en acide oxalique. Celles qui paraissent le mieux se prêter à cette transformation sont en général les matières qui contiennent l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau.

L'hydrate de potasse chauffé avec les acides tartrique, citrique, malique, avec l'amidon, le ligneux, le sucre, etc., produit de l'acide oxalique. Dans ce cas, la potasse agit ordinairement comme un corps oxydant en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porte sur la matière organique. Quelquefois cependant elle produit simplement le dédoublement de la molécule organique, et sature les acides acétique et oxalique qui prennent naissance.

C'est ce qui a lieu avec l'acide tartrique :



$$\underbrace{C^8H^4O^{10}}_{\text{Ac. tartrique.}} = \underbrace{2C^2O^3}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acétique.}}$$

(GAY-LUSSAC.)

On prépare ordinairement l'acide oxalique, en faisant agir l'acide azotique sur l'amidon ou sur des sucres de qualités inférieures.

Une partie d'amidon traitée par 8 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,42, étendues de 10 parties d'eau, donne, après une ébullition prolongée, une liqueur dont on sépare par l'évaporation de beaux cristaux d'acide oxalique. L'amidon, soumis à l'action de l'acide azotique, donne environ la huitième partie de son poids d'acide oxalique. Le sucre en produit plus de la moitié de son propre poids.

L'acide oxalique du commerce est quelquefois altéré par des traces d'acide azotique dont on le débarrasse facilement en le faisant cristalliser. Il ne doit pas laisser de résidu par la calcination.

On extrait en Suisse l'acide oxalique du bi-oxalate de potasse, ou sel d'oseille, que contient le *Rumex acetosa*, ou *grande oseille.* On pile cette plante, on en exprime le suc, qu'on chauffe légèrement pour le clarifier et qu'on concentre après l'avoir filtré. On clarifie aussi quelquefois le suc en le faisant bouillir avec un peu d'argile blanche qui s'empare des matières colorantes. Au bout de six semaines, les liqueurs déposent une quantité considérable de petits cristaux verdâtres qu'on purifie par des cristallisations répétées.

100 kilogrammes de feuilles fraîches produisent environ 320 grammes de bi-oxalate de potasse.

On sature l'excès d'acide contenu dans ce sel par du carbonate de potasse ou de soude, et l'on précipite, par l'acétate de plomb, l'oxalate neutre qui s'est produit.

L'oxalate de plomb bien lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique étendu : la liqueur filtrée et concentrée laisse déposer par le refroidissement de l'acide oxalique.

On pourrait retirer l'acide oxalique de la barille qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne. Le suc de cette plante contient de l'oxalate de soude qu'on pourrait précipiter par du chlorure de baryum. Il ne resterait plus qu'à laver l'oxalate de baryte et à en retirer l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique étendu d'eau. (Gay-Lussac.)

Usages.

L'acide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert comme *rongeur* pour détruire le *mordant* sur les parties de l'étoffe qui doivent conserver leur blancheur.

On l'emploie aussi pour écurer les ustensiles de cuivre et pour faire disparaître sur le linge les taches de rouille. Ces applications de l'acide oxalique libre et des oxalates acides reposent sur la propriété que possède cet acide de former des sels solubles avec les oxydes de cuivre et de fer.

L'acide oxalique est employé à l'état d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître et doser la chaux. La propriété qu'il possède de former un sel insoluble avec la chaux a été découverte par Bergmann, et appliquée par ce chimiste à l'analyse des composés calcaires.

OXALATES.

L'acide oxalique forme avec les bases des oxalates neutres MO,C^2O^3, des bi-oxalates $MO,2C^2O^3$, et des quadroxalates $MO,4C^2O^3$. Il existe aussi plusieurs oxalates basiques, particulièrement des sels tribasiques $(MO)^3,C^2O^3$. On connaît un assez grand nombre d'oxalates doubles : le plus remarquable est l'oxalate double de chrôme et de potasse.

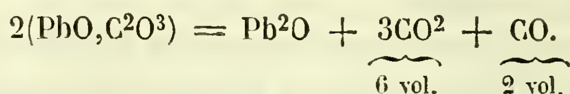
L'eau dissout les oxalates alcalins et ceux de glucine, de chrôme, de manganèse et de fer. Les autres oxalates sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

En général, les oxalates solubles perdent une partie de leur solubilité lorsqu'on les mêle avec de l'acide oxalique; tandis qu'au contraire cet acide tend à accroître la solubilité des oxalates peu solubles ou insolubles.

Action de la chaleur sur les oxalates.

Les oxalates anhydres, tels que ceux de plomb, d'argent, de zinc et de cuivre, ne contenant pas d'hydrogène, donnent, en se décomposant par la chaleur, des mélanges d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et laissent pour résidu des oxydes ou des métaux. Ainsi l'oxalate de plomb

produit du sous-oxyde de plomb, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, comme l'indique l'équation :



$$2(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + \underbrace{3CO^2}_{6\ vol.} + \underbrace{CO.}_{2\ vol.}$$

A une température plus élevée, le sous-oxyde se change en un mélange de 1 équivalent de plomb et de 1 équivalent de protoxyde de plomb.

L'oxalate de zinc donne de l'oxyde de zinc et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : $ZnO,C^2O^3 = CO + CO^2 + ZnO$.

L'oxalate d'argent se décompose avec explosion en donnant de l'argent métallique et de l'acide carbonique : $AgO,C^2O^3 = 2CO^2 + Ag$.

Les oxalates alcalins et terreux qui sont hydratés et qui retiennent l'eau jusqu'au moment même où ils se détruisent, donnent par la calcination un résidu de carbonate, et dégagent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des corps pyrogénés, de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétone. La distillation de ces oxalates peut être comparée à celle des autres sels organiques ; seulement l'acide oxalique, étant très oxygéné, ne fournit qu'une petite quantité d'acide acétique et de goudron.

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique concentré et donnent, comme l'acide oxalique, des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Cette propriété remarquable permet de les distinguer des autres sels.

Les oxalates solubles forment dans les sels de chaux un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

Oxalates de potasse. — Les quantités d'acide oxalique qui s'unissent à 1 équivalent de potasse sont représentées par les nombres 1, 2 et 4. On se rappelle que c'est en s'appuyant sur l'analyse des oxalates que Wollaston a trouvé la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples.

Oxalate neutre de potasse. KO,C^2O^3,HO. — Ce sel résulte de la combinaison de 1 équivalent d'acide oxalique avec 1 équivalent de potasse ; on le prépare en neutralisant le bi-oxalate de potasse par du carbonate de potasse. Il est d'ailleurs sans intérêt.

Bi-oxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^2,3HO$. — Ce sel forme la plus grande partie du *sel d'oseille*. On peut aussi l'obtenir directement en traitant 1 équivalent de potasse par 2 équivalents d'acide oxalique.

On démontre facilement qu'il contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bi-oxalate de potasse et en calcinant une de ces parties, qui laisse comme résidu du carbonate

de potasse ; en mêlant ce résidu avec la partie de bi-oxalate qui n'a pas été calcinée, on obtient 2 équivalents d'oxalate neutre.

Le bi-oxalate de potasse est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre ; 1 partie de ce sel se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 6 d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

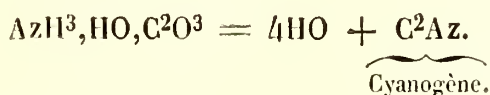
Ce sel peut, comme l'acide oxalique libre, dissoudre avec facilité le peroxyde de fer ; aussi l'emploie-t-on pour enlever les taches de rouille, ou, dans le décapage, pour dissoudre le peroxyde de fer qui s'est formé à la surface des objets de fer ou de fonte.

Quadroxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^4,7HO$. — Ce sel se trouve mélangé au bi-oxalate de potasse dans le sel d'oseille ; il est moins soluble dans l'eau que le bi-oxalate. Wollaston en a fait l'analyse par le moyen qui vient d'être indiqué pour le bi-oxalate.

Oxalates de soude. — On connaît un oxalate neutre et un bi-oxalate de soude ; le quadroxalate ne paraît pas exister : l'oxalate neutre a été trouvé dans la barille. (Gay-Lussac.)

Oxalate neutre d'ammoniaque. AzH^3,HO,C^2O^3,HO. — On obtient ce sel en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque, et en faisant évaporer convenablement la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, sans odeur, d'une saveur très piquante. Il sert à reconnaître et à doser la chaux.

Chauffé avec l'acide sulfurique fumant, l'oxalate d'ammoniaque se change en eau et en cyanogène :



$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 4HO + \underbrace{C^2Az}_{\text{Cyanogène.}}$$

Bi-oxalate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO$. — Ce sel est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre d'ammoniaque ; il cristallise en prismes incolores : on l'obtient en ajoutant au sel neutre un excès d'acide oxalique. Il se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Quadroxalate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^4,7HO$. — Ce sel cristallise en beaux prismes qui appartiennent au sixième système cristallin. Ces cristaux perdent 15,4 pour 100 d'eau à 100° ; ils sont très solubles dans l'eau.

On les obtient en faisant cristalliser une liqueur qui tient en dissolution des parties égales d'acide oxalique et de bi-oxalate d'ammoniaque.

Oxalates de lithine. — Il existe un oxalate neutre et un bi-oxalate de lithine.

L'oxalate neutre de lithine est opaque. Il se présente sous la forme de mamelons. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Le bi-oxalate de lithine présente l'aspect de grains cristallins. Ce sel est presque insoluble dans l'eau.

Oxalate neutre de baryte. BaO,C^2O^3,HO. — Ce sel est blanc pulvérulent. On peut le chauffer au-dessus de 100° sans lui faire abandonner son eau de cristallisation.

Il est très peu soluble dans l'eau; assez soluble dans une dissolution de sel ammoniac.

On le prépare en précipitant, par un sel de baryte, une dissolution d'oxalate neutre de potasse.

Bi-oxalate de baryte. $BaO,(C^2O^3)^2,HO$. — Ce sel cristallise sous la forme de rhomboèdres aigus.

Il se décompose lorsqu'on le traite par l'eau. Pour le préparer, on mélange deux dissolutions saturées, l'une d'acide oxalique, l'autre de chlorure de baryum. On abandonne ce mélange à lui-même; le bi-oxalate de baryte se dépose au bout de quelque temps. (M. Clapton.)

Oxalate de strontiane. StO,C^2O^3,HO. — L'oxalate de strontiane est blanc, pulvérulent. Ce sel retient son eau de cristallisation même au-dessus de 100°. Il est soluble dans l'eau, et dans les dissolutions d'azotate ou de chlorhydrate d'ammoniaque.

Oxalate de chaux. $CaO,C^2O^3,2HO$. — Ce sel existe dans plusieurs lichens : il constitue aussi certaines concrétions urinaires des animaux (calculs mûraux). Lorsqu'on le dessèche à 150°, il devient électrique; mais il perd cette propriété à mesure qu'il reprend de l'humidité. (Berzelius.)

L'oxalate de chaux est insoluble dans l'eau, et devient, sous ce rapport, un réactif précieux pour caractériser l'acide oxalique ou la chaux. Il est presque insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides azotique et chlorhydrique.

L'acide sulfurique décompose l'oxalate de chaux, s'empare de la chaux et met l'acide oxalique en liberté. On a proposé de se servir de cette propriété pour préparer l'acide oxalique.

L'oxalate de chaux sert, dans l'analyse, à distinguer la chaux de la magnésie; les sels de magnésie ne sont jamais précipités par un oxalate en présence d'un sel ammoniacal, tandis que la chaux est séparée complétement à l'état d'oxalate.

Oxalate de magnésie. $MgO,C^2O^3,2HO$. — Ce sel est blanc; il présente l'aspect d'une poudre. Il est peu soluble dans l'eau.

On l'obtient en précipitant un sel de magnésie par de l'oxalate neutre de potasse.

L'oxalate de magnésie se combine avec la potasse ou l'ammoniaque, et forme deux oxalates doubles.

Oxalate de magnésie et de potasse. $(MgO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),6HO$. — Ce sel est blanc ; il se présente sous la forme de mamelons. Ces mamelons sont efflorescents à l'air, insolubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau chaude.

On les obtient en faisant bouillir une dissolution d'oxalate de potasse avec de l'oxalate de magnésie nouvellement préparé. (M. Kayser.)

Oxalate de magnésie et d'ammoniaque. $(MgO,C^2O^3)^3,(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — Cet oxalate double cristallise en mamelons comme le précédent. Il est soluble dans l'eau.

On le prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de magnésium avec une dissolution ammoniacale d'oxalate d'ammoniaque.

On l'obtient encore en saturant, par de la magnésie, une dissolution bouillante de bi-oxalate d'ammoniaque. (M. Kayser.)

Oxalate d'alumine. — Ce sel est gélatineux et transparent. Il rougit le tournesol, tombe en déliquescence quand on l'expose à l'air, et se boursoufle par l'action de la chaleur.

On le prépare en faisant dissoudre de l'alumine dans de l'acide oxalique.

L'oxalate d'alumine se combine avec la strontiane et forme un sel double d'alumine et de strontiane.

Une combinaison du même genre se produit avec la baryte. (M. Rees-Reece.)

Oxalate de manganèse. — L'oxalate de manganèse est rose, il présente l'aspect d'une poudre cristalline. Ce sel contient 5 équivalents d'eau de cristallisation ; il est presque insoluble dans l'eau.

On le prépare en traitant du carbonate de manganèse par de l'acide oxalique.

L'oxalate de manganèse se combine avec l'oxalate de potasse, et forme un oxalate de potasse et de manganèse qui est cristallisé, et de couleur rose.

Oxalate de manganèse et d'ammoniaque. $(MnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),4HO$. — Ce sel double est efflorescent à l'air ; il est peu soluble dans l'eau.

On le prépare en faisant dissoudre l'oxalate de manganèse dans l'oxalate neutre d'ammoniaque. (M. Winkelblech.)

Oxalates de fer. — Ces sels sont remarquables par leur grande solubilité quand ils contiennent un excès d'acide. L'oxalate de protoxyde de fer paraît être plus soluble que le sel au maximum. Aussi, pour enlever

une tache de rouille, on commence par faire bouillir le sel d'oseille avec de l'étain métallique. L'oxalate d'étain, qui se forme ainsi, réduit le peroxyde de fer et facilite sa dissolution.

Oxalate neutre de protoxyde de fer. — L'oxalate neutre de protoxyde de fer existe dans la nature. C'est le sel que les minéralogistes appellent *humboldtite*, ou *fer oxalaté ;* sa densité est égale à 1,4.

On l'obtient dans les laboratoires, sous la forme de cristaux jaunes et brillants, très peu solubles dans l'eau, en faisant dissoudre du fer dans de l'acide oxalique. On le produit aussi en précipitant du sulfate de protoxyde de fer par de l'acide oxalique, ou par de l'oxalate neutre de potasse.

Oxalate acide de protoxyde de fer. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes d'une couleur jaune verdâtre. Il est efflorescent à l'air et très soluble dans l'eau.

On le prépare en faisant dissoudre dans l'acide oxalique une quantité de fer insuffisante pour saturer complétement l'acide. (M. Barreswil.)

Oxalate de peroxyde de fer. — Ce sel est jaune, pulvérulent. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'acide oxalique.

La dissolution de l'oxalate de peroxyde de fer se colore en jaune verdâtre quand on l'expose à la radiation solaire, et ne tarde pas à laisser déposer des cristaux d'oxalate de protoxyde de fer.

Pour préparer l'oxalate de peroxyde de fer, on fait dissoudre l'hydrate de peroxyde de fer dans l'acide oxalique; ou bien on précipite par ce même acide du sulfate de peroxyde de fer.

L'oxalate de peroxyde de fer se combine avec les oxalates alcalins et forme des oxalates doubles.

Oxalate de peroxyde de fer et de potasse. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel est isomorphe avec l'oxalate double de chrôme et de potasse (modification bleue). Il cristallise en prismes aplatis d'un beau vert-émeraude. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, et se transforment par l'action de la lumière en oxalate de protoxyde de fer. (M. H. Kopp.)

Oxalate de fer et de soude. $(Fe^2O^3,3C^2O^3)^3,(NaO,C^2O^3),6HO$. — Ce sel double peut cristalliser. Il est assez soluble dans l'eau.

Oxalate de fer et d'ammoniaque. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^3$. — Ce sel est d'un blanc verdâtre; il cristallise sous la forme de petits octaèdres à base rhomboïdale. La lumière le transforme en oxalate de protoxyde de fer.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud de l'hydrate de peroxyde de fer dans du bi-oxalate d'ammoniaque. Il cristallise par le refroidissement de la liqueur. (M. Bussy.)

Oxalate de fer et de baryte. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(BaO,C^2O^3)^3,6HO$. — Cet oxalate double cristallise en aiguilles soyeuses, d'un jaune verdâtre.

On l'obtient en mélangeant de l'oxalate double de fer et d'ammoniaque avec du chlorure de baryum.

Oxalate de fer et de strontiane. $(StO,C^2O^3)^3,(Fe^2O^3,3C^2O^3),18HO$. — Ce sel s'obtient par la même méthode.

Oxalate de chrôme. — L'aspect sous lequel se présente l'oxalate de chrôme varie avec la méthode qu'on a employée pour le préparer.

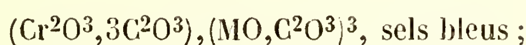
On obtient l'oxalate de chrôme sous la forme d'une poudre colorée en vert pâle, quand on précipite le chlorure de chrôme par l'oxalate d'ammoniaque.

L'oxalate de chrôme que l'on produit en faisant dissoudre, à chaud, de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide oxalique, présente l'aspect d'une masse colorée en vert.

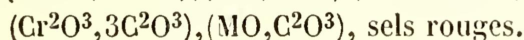
Enfin l'oxalate de chrôme que l'on prépare en faisant dissoudre, à froid, de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide oxalique, se présente sous la forme d'une masse colorée en noir violacé.

L'oxalate vert et l'oxalate rouge de chrôme se combinent avec les oxalates alcalins et forment deux séries de sels doubles, bleus et rouges.

Ces oxalates doubles ont pour formules générales :



$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(MO,C^2O^3)^3$, sels bleus ;



$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(MO,C^2O^3)$, sels rouges.

Oxalate bleu de chrôme et de potasse. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux paraissent noirs par réflexion et bleus par transmission. Ils perdent 11 pour 100 d'eau à 100°.

L'oxalate de chrôme et de potasse est soluble dans l'eau et forme une dissolution qui paraît verte par réflexion et rouge par transmission.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps cette dissolution dans une capsule, elle laisse déposer une masse amorphe de couleur verte.

Lorsqu'on fait dissoudre cette masse dans l'eau, on obtient une liqueur qui, soumise à l'évaporation libre, laisse déposer des cristaux d'oxalate bleu de chrôme et de potasse.

On prépare l'oxalate de chrôme et de potasse par deux méthodes différentes :

La première méthode consiste à saturer par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de bi-oxalate de potasse. (M. Malaguti.)

La seconde méthode consiste à faire dissoudre à chaud dans 1 partie d'eau :

1 partie de bichromate de potasse ;
2 parties de bi-oxalate de potasse ;
2 parties d'acide oxalique. (M. Grégory.)

Oxalate rouge de chrôme et de potasse. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3),4HO$. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales de couleur rouge; il est soluble dans 10 parties d'eau froide et forme une dissolution rouge. Cette dissolution se colore en vert quand on la fait bouillir, et laisse déposer une masse verte amorphe.

On prépare l'oxalate rouge de chrôme et de potasse en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution de quadroxalate de potasse. (M. Croft.)

Oxalate de chrôme et de soude. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(NaO,C^2O^3)^3,9HO$. — Ce sel cristallise en tables hexagonales ou en prismes rhomboïdaux. Il paraît noir par réflexion et bleu par transmission.

On le prépare en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de bi-oxalate de soude.

Oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^3,6HO$. — Cet oxalate est isomorphe avec l'oxalate bleu de chrôme et de potasse. Il cristallise en paillettes de couleur bleue, qui sont solubles dans 1 partie d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

On obtient l'oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque en saturant, par l'oxyde de chrôme hydraté, une dissolution bouillante de bi-oxalate d'ammoniaque.

Oxalate rouge de chrôme et d'ammoniaque. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),8HO$. — Ce sel se prépare en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de quadroxalate d'ammoniaque.

Oxalate bleu de chrôme et de baryte. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(BaO,C^2O^3)^3,12HO$ et $18HO$. — Cet oxalate cristallise en petites aiguilles d'un violet foncé. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et soluble dans 30 parties d'eau bouillante.

On le prépare en versant un sel de baryte dans une dissolution d'oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque.

Oxalate bleu de chrôme et de chaux. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(CaO,C^2O^3)^3,18HO$ et $36HO$. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un violet foncé; il est presque insoluble dans l'eau. (M. Rees-Reece.)

Oxalate de chrôme et de plomb. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(PbO,C^2O^3)^3,15HO$. — Cet oxalate est d'un bleu grisâtre et pulvérulent.

On le produit en mélangeant une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution d'oxalate bleu de chrôme et de potasse.

Oxalate de chrôme et d'argent. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AgO,C^2O^3)^3,9HO$. — L'oxalate de chrôme et d'argent cristallise en aiguilles brillantes d'un bleu foncé. Ces aiguilles se dissolvent dans 65 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante.

On les obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'azotate d'argent et d'oxalate de chrôme et de potasse.

Oxalate de zinc. $ZnO,C^2O^3,2HO$. — L'oxalate de zinc est blanc, insoluble dans l'eau ; soluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'ammoniaque et, à l'aide de la chaleur, dans le sel ammoniac. (M. SCHINDLER.)

Oxalate de zinc et de potasse. $(ZnO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),4HO$. — Cet oxalate cristallise en lames transparentes. Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide ; ils se détruisent quand on les met en contact avec l'eau chaude et régénèrent de l'oxalate de zinc.

Pour préparer l'oxalate de zinc et de potasse, on met de l'oxalate de zinc en suspension dans une dissolution d'oxalate de potasse, et l'on fait bouillir ce mélange pendant quelque temps. (M. KAYSER.)

Oxalate de zinc et d'ammoniaque. $(ZnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^2,3HO$. — Cet oxalate est blanc ; il se présente sous la forme de mamelons ou d'aiguilles fines. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau.

Pour préparer l'oxalate de zinc et d'ammoniaque, on fait digérer du carbonate de zinc avec une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque, ou bien on verse de l'acide oxalique dans une dissolution de chlorure de zinc contenant un excès d'ammoniaque. (M. SCHLINDER.)

Oxalate de cobalt. $CbO,C^2O^3,2HO$. — Cet oxalate est rose et pulvérulent ; il est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique, soluble dans l'ammoniaque et dans le bi-oxalate d'ammoniaque.

On le prépare en faisant digérer du carbonate de cobalt avec une dissolution d'acide oxalique.

Oxalate de protoxyde de cobalt et de potasse. — Cet oxalate est de couleur rose ; il est insoluble dans l'eau.

On le produit en faisant dissoudre l'oxalate de cobalt dans une dissolution d'oxalate neutre de potasse.

Oxalate de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque. — Ce sel forme des cristaux roses qui sont presque insolubles dans l'eau froide.

On l'obtient en faisant dissoudre, à chaud, l'oxalate de protoxyde de cobalt dans une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque.

(M. WINKELBLECH.)

Oxalate de sesqui-oxyde de cobalt ammoniacal. $Cb^2O^3,3C^2O^3,6AzH^3,3HO$. — Cet oxalate forme des cristaux d'un rouge foncé. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent de l'ammoniaque et laissent précipiter un oxyde de cobalt de couleur brune.

On obtient l'oxalate de sesqui-oxyde de cobalt ammoniacal en laissant évaporer librement à l'air une dissolution d'oxalate de cobalt dans l'ammoniaque. (M. L. Gmelin.)

Oxalate de nickel. $NiO,C^2O^3,2HO$. — L'oxalate de nickel est vert, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, les sels

ammoniacaux et dans l'oxalate de potasse avec lequel il forme un sel double cristallisable. (M. WINKELBLECH.)

Oxalate de protoxyde d'étain. SnO,C^2O^3. — L'oxalate d'étain cristallise en aiguilles brillantes. Ces aiguilles sont anhydres, insolubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau bouillante.

On prépare l'oxalate d'étain en versant de l'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution bouillante d'acide oxalique; le sel se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

L'oxalate d'étain se combine avec les oxalates alcalins et forme des sels doubles.

Oxalate de protoxyde d'étain et de potasse. $(SnO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),HO$. — Ce sel se présente sous des aspects différents, selon qu'il a été préparé à froid ou à chaud.

Si l'on traite, à froid, une dissolution de bi-oxalate de potasse par un excès de protoxyde d'étain hydraté, on obtient des cristaux volumineux et incolores d'oxalate d'étain et de potasse. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau froide, et forment une dissolution qui se trouble au bout de quelque temps.

Si la dissolution de l'hydrate de protoxyde d'étain a été faite à chaud, l'oxalate d'étain et de potasse est tantôt blanc et gélatineux, tantôt complétement noir.

Oxalate de protoxyde d'étain et de soude. — Ce sel se prépare comme le précédent; il est anhydre, soluble dans l'eau, et forme une dissolution qui se trouble quand on l'abandonne à elle-même.

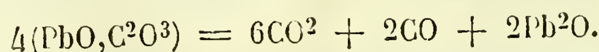
Oxalate d'étain et d'ammoniaque. $(SnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),HO$. — Cet oxalate cristallise sous la même forme que l'oxalate d'étain et de potasse. Il fond quand on le chauffe, et fait explosion si la température s'élève beaucoup.

On l'obtient en faisant dissoudre l'hydrate de protoxyde d'étain dans le bi-oxalate d'ammoniaque. (M. BOUQUET.)

Oxalate neutre de plomb. PbO,C^2O^3. — Ce sel est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

Il est soluble dans l'acide azotique, et dans des dissolutions bouillantes d'azotate, de chlorhydrate, ou de succinate d'ammoniaque.

Lorsqu'on le soumet, dans une cornue, à une température de 300°, il se décompose, dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans le rapport de 3 volumes à 1 volume, et laisse un résidu de sous-oxyde de plomb (Pb^2O) :



$$4(PbO,C^2O^3) = 6CO^2 + 2CO + 2Pb^2O.$$

(DULONG, PELOUZE.)

Sous-oxalate de plomb. $(PbO)^3,C^2O^3$. — Ce sel cristallise sous la forme

de lames incolores. Ces cristaux se décomposent au contact de l'air en carbonate et en oxalate neutre de plomb.

On prépare le sous-oxalate de plomb par trois procédés différents :

1° On précipite du sous-acétate de plomb par de l'oxalate neutre d'ammoniaque.

2° On ajoute de l'oxalate neutre de plomb dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique, et l'on fait bouillir ce mélange pendant un certain temps.

3° On verse une dissolution d'azotate ou d'acétate de plomb légèrement ammoniacale dans une dissolution bouillante d'oxamide.

Le sous-oxalate de plomb cristallise pendant le refroidissement de la liqueur.

Combinaison d'oxalate et d'azotate de plomb. $(PbO,C^2O^3),(PbO,AzO^5)$, 2HO. — Cette combinaison cristallise en tables hexagonales d'un éclat nacré.

Elle est décomposable par l'eau, surtout par l'eau chaude.

On l'obtient par différentes méthodes.

1° On mélange une dissolution étendue d'acide oxalique avec une dissolution d'acétate neutre de plomb, dans laquelle on a préalablement ajouté de l'acide azotique; ou bien on verse une dissolution d'acétate de plomb dans un mélange d'acide azotique et d'acide oxalique.

2° On mélange une dissolution d'oxalate de plomb avec une dissolution concentrée d'azotate de plomb, et l'on fait bouillir ce mélange.

Oxalate neutre de bismuth. $Bi^2O^3,3C^2O^3,3HO$. — Ce sel peut être obtenu en cristaux incolores. L'eau bouillante le transforme en sous-oxalate de bismuth cristallisé.

On prépare l'oxalate neutre de bismuth en faisant dissoudre l'oxyde de bismuth hydraté dans l'acide oxalique.

Sous-oxalate de bismuth. — Ce sel est insoluble dans l'acide azotique, et peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

On le prépare en faisant bouillir avec de l'eau de l'oxalate neutre de bismuth. (M. Boussingault.)

Sous-oxalate d'antimoine. $Sb^2O^3,2(C^2O^3),HO$. — L'oxyde d'antimoine étant très difficilement attaqué par l'acide oxalique, on a recours aux deux procédés suivants pour préparer le sous-oxalate d'antimoine :

1° On mélange de l'oxychlorure d'antimoine avec une dissolution d'acide oxalique, et l'on fait bouillir ce mélange.

2° On verse de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique dans une dissolution bouillante d'oxalate double de potasse et d'antimoine. (M. Lassaigne.)

Oxalate d'antimoine et de potasse. $(Sb^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel cristallise en gros prismes obliques transparents, qui contiennent 20,19 pour 100 d'eau, et en perdent 9,5 pour 100, quand on les dessèche à 100°.

Ils sont assez solubles dans l'eau, et forment une dissolution qui se trouble quand on l'étend d'eau. Cette dissolution rougit le tournesol.

Pour préparer l'oxalate d'antimoine et de potasse, on mélange un excès d'oxyde d'antimoine avec une dissolution de bi-oxalate de potasse, et l'on fait bouillir ce mélange.

Oxalate de cuivre. CuO,C^2O^3. — Ce sel est d'un bleu-verdâtre très pâle ; il est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'acide oxalique.

Il se combine facilement avec les oxalates alcalins.

Oxalate de cuivre et de potasse. $(CuO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),2HO$ et $4HO$. — Cet oxalate cristallise sous deux formes différentes : tantôt il se présente en rhomboèdres de couleur bleue, qui contiennent 2 équivalents d'eau ; tantôt il affecte la forme d'aiguilles aplaties, qui renferment 4 équivalents d'eau. Quelle que soit leur forme, ces cristaux sont toujours décomposés par l'eau, qui en sépare de l'oxyde de cuivre.

Oxalate de cuivre et de soude. $(CuO,C^2O^3),(NaO,C^2O^3),2HO$. — Ce sel cristallise en aiguilles aplaties d'un bleu de ciel foncé.

Oxalate de cuivre et d'ammoniaque. $(CuO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — Cet oxalate cristallise en paillettes rhomboïdales d'un bleu de ciel. Ces paillettes sont inaltérables à l'air.

On produit ce sel en faisant dissoudre l'oxalate de cuivre dans l'oxalate d'ammoniaque, ou bien l'oxyde de cuivre dans le bi-oxalate d'ammoniaque.

On obtient la même combinaison avec un seul équivalent d'eau $(CuO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),HO$, en évaporant une dissolution d'oxalate de cuivre dans l'ammoniaque. Elle cristallise alors en prismes hexagonaux aplatis, qui sont efflorescents à l'air.

Un oxalate de cuivre ammoniacal $(CuO,C^2O^3)^2,AzH^3$, pulvérulent et d'un bleu d'azur, se forme quand on traite l'oxalate de cuivre par une quantité d'ammoniaque trop faible pour le dissoudre.

Oxalate de protoxyde d'uranium. $UO,C^2O^3,3HO$. — Cet oxalate est le précipité blanc-verdâtre qu'on obtient lorsqu'on verse une dissolution d'acide oxalique dans du protochlorure d'uranium. Ce sel perd facilement dans le vide 2 équivalents d'eau. (M. PÉLIGOT.)

Oxalate de protoxyde d'uranium et de potasse. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre grise. Pour le préparer, on met en suspension un excès de protoxyde d'uranium nouvellement préparé dans une dissolution de bi-oxalate de potasse, et l'on fait bouillir le mélange.

Oxalate de protoxyde d'uranium et d'ammoniaque. $(UO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)$. — Ce sel double s'obtient en cristaux, quand on fait dissoudre à chaud l'hydrate de protoxyde d'uranium, récemment précipité, dans une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque. (M. RAMMELSBERG.)

Oxalate de peroxyde d'uranium. U^2O^3,C^2O^3. — Cet oxalate présente l'aspect de grains cristallins de couleur jaune.

Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans 30 parties d'eau bouillante et dans les acides.

Il peut se combiner avec les oxalates alcalins.

On le prépare en versant de l'acide oxalique dans une dissolution chaude et concentrée d'azotate de potasse.

L'oxalate de peroxyde d'uranium se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

Oxalate de peroxyde d'uranium et de potasse. $(U^2O^3,C^2O^3),(KO,C^2O^3),3HO$. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et conservent encore leur eau de cristallisation à la température de 100°.

Oxalate de peroxyde d'uranium et d'ammoniaque. $(U^2O^3,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),4HO$. — Ce sel cristallise en prismes transparents et de couleur jaune.

On le prépare en faisant dissoudre, à chaud, l'oxalate de peroxyde d'uranium dans de l'ammoniaque caustique. (M. PÉLIGOT.)

Oxalate de protoxyde de mercure. Hg^2O,C^2O^3,HO. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide azotique étendu.

On le prépare en versant une dissolution d'acide oxalique ou d'un oxalate dans un sel de mercure. (M. HARFF.)

Oxalate neutre de peroxyde de mercure. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique.

Oxalate de peroxyde de mercure ammoniacal. $(HgO)^3,HgAzH^2,C^2O^3$. — Ce sel est l'oxalate de la base ammoniaco-mercurique ; il se forme quand on fait agir à froid du bi-oxyde de mercure sur une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque.

Ce sel détone par l'action de la chaleur. (M. Millon.)

Oxalate d'argent. AgO,C^2O^3. — L'oxalate d'argent est blanc et pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique. Ce sel détone quand on le chauffe à 140°. Il est réduit par l'hydrogène, à la température de 100°, et transformé en un sel d'argent au minimum.

On le prépare en versant une dissolution d'acide oxalique dans l'azotate d'argent.

Oxalate de platine. — Il existe des oxalates de platine formés par le protoxyde et le deutoxyde de platine.

On obtient un oxalate de platine au minimum, en faisant dissoudre le platinate de soude dans l'acide oxalique.

Ce sel cristallise en aiguilles d'un rouge cuivré. (M. Dœbereiner.)

On produit un sel au maximum, lorsqu'on dissout dans l'acide oxalique le précipité formé par la soude dans le bichlorure de platine. Cet oxalate de platine est jaune; il cristallise en aiguilles dont la composition est encore inconnue. (Bergmann.)

Les bases ammoniaco-platiniques forment avec l'acide oxalique des combinaisons dont nous avons parlé dans le volume précédent.

Oxalate de protoxyde de palladium. — Ce sel est un précipité jaune clair, que l'on produit en versant un oxalate alcalin dans une dissolution d'azotate de protoxyde de palladium.

Oxalate de palladium et d'ammoniaque. $(PdO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — On obtient ce sel sous deux formes différentes.

Il se dépose le plus souvent en prismes rhomboïdaux d'un jaune foncé, et parfois en aiguilles de même couleur, dont la composition ne diffère de celle des prismes que par la quantité d'eau (8 équivalents) qu'elles renferment. (M. Kane.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

OXAMIDE. $C^2O^2AzH^2$.

C^2	150,00	27,27
O^2	200,00	36,36
Az	175,00	31,81
H^2	25,00	4,56
	550,00	100,00

La distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque a été étudiée en 1830 par M. Dumas, qui fit ainsi la découverte importante de l'oxamide. Cette substance devint le *type* d'une classe de corps auxquels on applique la dénomination générale d'*amides*.

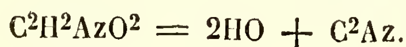
En soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, l'oxalate neutre d'ammoniaque, ce sel devient opaque et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque; les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux. Il se dégage pendant cette distillation de l'oxyde

de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène ; on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque qui tient en suspension une substance blanche et insoluble, qui est de l'oxamide. (M. Dumas.)

On produit aussi l'oxamide en attaquant le cyanoferrure de potassium par l'acide azotique bouillant. (M. Playfair.)

En rapprochant la composition de l'oxamide $C^2O^2AzH^2$ de celle de l'oxalate d'ammoniaque anhydre AzH^3,HO,C^2O^3, on reconnaît que l'oxamide ne diffère du sel qui lui a donné naissance que par les éléments de 2 équivalents d'eau : on peut donc dire que pour transformer l'oxalate d'ammoniaque en oxamide, il suffit de lui enlever 2 équivalents d'eau.

On doit encore remarquer que l'oxamide peut être représentée par 2 équivalents d'eau et 1 équivalent de cyanogène :

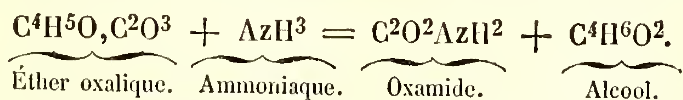


$$C^2H^2AzO^2 = 2HO + C^2Az.$$

(M. MALAGUTI.)

La distillation de l'oxalate d'ammoniaque, et l'action de l'acide azotique sur le cyanoferrure de potassium, ne donnent que de très petites quantités d'oxamide. On l'obtient plus pure et avec beaucoup plus de facilité par un procédé qui consiste à mêler l'éther oxalique avec un excès d'ammoniaque liquide. Au bout de quelques instants, on voit se déposer une quantité considérable d'une poudre blanche d'un aspect cristallin, qui est de l'oxamide. On la recueille sur un filtre, et on la lave avec de l'eau distillée, puis on la dessèche à une douce chaleur. (M. Liebig.)

L'équation suivante rend compte de la formation de l'oxamide :



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

L'oxamide est blanche, insipide, inodore, sans action sur les papiers réactifs ; elle est volatile, mais lorsqu'on la chauffe, elle éprouve cependant une décomposition partielle. L'eau bouillante la dissout en petite quantité et abandonne en se refroidissant des flocons blancs. L'alcool ne la dissout pas sensiblement.

L'oxamide est surtout caractérisée par la propriété de s'unir aux éléments de l'eau et de se transformer alors en oxalate d'ammoniaque.

Cette transformation se fait directement sous la seule influence de l'eau, dans la marmite de Papin, à la température de 124° (Henry et Plisson), ou indirectement sous l'influence des bases ou des acides : dans ce dernier cas, l'oxalate d'ammoniaque qui résulte de la transformation de l'oxamide se trouve décomposé.

La dissolution de chlore transforme l'oxamide en acide oxalique.

Lorsqu'on met l'oxamide en contact, à froid, avec une dissolution de potasse, elle ne paraît pas s'altérer, mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, et l'acide oxalique reste en combinaison avec l'alcali.

Les acides et l'acide oxalique lui-même déterminent également la transformation de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque en fixant 2 équivalents d'eau ; cependant l'acide azotique monohydraté n'attaque l'oxamide qu'avec difficulté : l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec de l'oxamide produit du sulfate d'ammoniaque et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : ces deux corps proviennent évidemment de la décomposition de l'acide oxalique qui est régénéré.

Lorsqu'on chauffe de l'oxamide dans un tube ouvert, ce corps se volatilise et vient se déposer en cristaux confus dans la partie froide du tube ; mais si l'on fait passer des vapeurs d'oxamide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'oxamide se décompose complétement en donnant naissance à du carbonate d'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de carbone et de l'urée. (M. Liebig.)

Le potassium chauffé avec l'oxamide la décompose avec une vive ignition en produisant du carbonate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et du cyanure de potassium (Lœwig).

M. Dumas a proposé de considérer l'oxamide comme une combinaison de 2 équivalents d'oxyde de carbone $2CO = C^2O^2$ avec 1 équivalent du radical hypothétique AzH^2 qui, d'après MM. Gay-Lussac et Thenard, s'unit au potassium et au sodium pour former des *amidures*. Ce radical AzH^2, qui a reçu le nom d'*amide* ou d'*amidogène*, se combinerait avec les métaux à la manière du chlore, du brôme, de l'iode, etc., pour former les amides $KAzH^2$ — $NaAzH^2$; il s'unirait à l'oxyde de carbone pour constituer l'oxamide : $C^2O^2AzH^2$.

L'ammoniaque AzH^3 deviendrait, dans cette hypothèse, un hydrure d'amide H,AzH^2, ou une *hydrobase* qui, en présence des oxydes métalliques, formerait, à la manière des hydracides, de l'eau et des amidures métalliques.

Cette théorie est ingénieuse sans doute, mais elle présente l'inconvénient grave de faire admettre l'existence d'un radical AzH^2 qui n'a pas été isolé.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BI-OXALATE D'AMMONIAQUE.

ACIDE OXAMIQUE. $C^4O^5AzH^2,HO$.

C^4	300,00	26,96
O^5	500,00	44,94
Az	175,00	15,73
H^2	25,00	2,24
HO	112,50	10,13
	1112,50	100,00

La découverte de l'acide oxamique est due à M. Balard.

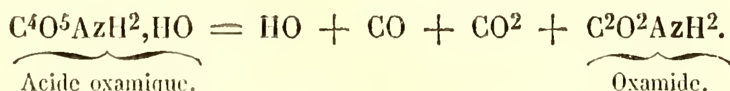
Lorsqu'on distille au bain d'huile, à une température de 230° environ, du bi-oxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau de cristallisation, dégage ensuite de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, puis du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque : si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu presque uniquement composé d'oxamide et d'un acide soluble dans l'eau, qui est précisément l'acide oxamique : en traitant cette liqueur acide par des dissolutions concentrées de sels de baryte ou de sels de chaux, il se fait des précipités cristallins d'oxamates de baryte ou de chaux dont on retire ensuite facilement l'acide oxamique en les décomposant par l'acide sulfurique.

En évaporant avec précaution la dissolution d'acide oxamique, on obtient cet acide sous la forme d'une poudre légèrement jaunâtre.

L'acide oxamique hydraté a pour formule $C^4O^5AzH^2, HO$: en rapprochant cette formule de celle qui représente le bi-oxalate d'ammoniaque $AzH^3,HO,(C^2O^3)^2$ et en négligeant les produits secondaires, on voit que, sous l'influence de la chaleur, le bi-oxalate d'ammoniaque a perdu simplement 2 équivalents d'eau en se changeant en acide oxamique.

L'acide oxamique doit être considéré comme une amide acide, car il se transforme facilement par l'action de l'eau bouillante en bi-oxalate d'ammoniaque : il reprend ainsi les deux équivalents d'eau que la chaleur avait fait perdre à ce sel.

Lorsqu'on soumet l'acide oxamique à l'action de la chaleur, cet acide se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et se transforme en oxamide, comme l'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}} = HO + CO + CO^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

Cette réaction permet de supposer que dans la distillation de l'oxalate

d'ammoniaque neutre, il se produit d'abord du bi-oxalate qui se change en acide oxamique, et que l'oxamide qui se forme ensuite provient de la décomposition de l'acide oxamique qui avait pris naissance en premier lieu.

OXAMATES.

L'acide oxamique est monobasique, les oxamates ont pour formule générale : $MO,C^4O^5AzH^2$.

Oxamate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4O^5AzH^2$. — Ce sel cristallise en petits prismes groupés en étoiles, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

On les obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfate d'ammoniaque dans laquelle on a mis en suspension de l'oxamate de baryte.

Oxamate de baryte. $BaO,C^4O^5AzH^2$. — Ce sel forme des cristaux incolores.

Oxamate d'argent. $AgO,C^4O^5AzH^2$. — L'oxamate d'argent cristallise en aiguilles soyeuses et incolores. Ces cristaux se décomposent par l'action de la lumière ; l'argent métallique se régénère à la surface des aiguilles et les noircit.

Pour obtenir l'oxamate d'argent, on met l'oxamate de baryte en suspension dans une dissolution d'azotate d'argent, et l'on fait bouillir le mélange. L'oxamate d'argent se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE. $C^4H^3O^3$.

C^4	300,00	47,05
H^3	37,50	5,90
O^3	300,00	47,05
	637,50	100,00

Cet acide a été découvert récemment par M. Gerhardt.

La méthode que M. Gerhardt a employée pour préparer l'acide acétique anhydre est générale et lui a permis d'obtenir un grand nombre d'acides anhydres : cette découverte présente donc une haute importance.

Propriétés.

L'acide acétique anhydre est liquide, incolore et très mobile. Son odeur est caractéristique. Elle rappelle à la fois celle de l'acide acétique concentré et celle des fleurs d'aubépine. Sa densité, prise à la température de 20°,5, est égale à 1,073 ; elle se rapproche donc beaucoup de la densité de l'acide acétique hydraté, à son maximum de concentration.

L'acide acétique anhydre est très avide d'eau ; aussi doit-on le renfermer dans des flacons bien bouchés. Cependant, lorsqu'on le verse dans l'eau, il tombe au fond du vase sous la forme de gouttelettes oléagineuses, et ces gouttelettes ne se dissolvent que si l'on agite ou si l'on chauffe le mélange.

L'acide acétique anhydre bout à 137°,5, sous la pression de 0^m,760, et répand des vapeurs qui irritent vivement les yeux. La densité de ces vapeurs est égale à 3,47.

L'acide acétique anhydre se combine avec l'acide sulfurique fumant, et forme un acide double, qui produit un précipité gommeux dans les sels de plomb.

Le potassium attaque énergiquement l'acide acétique anhydre. Dans cette réaction il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du bi-acétate de potasse anhydre qui détermine, en cristallisant, la solidification de la masse. Il se produit en outre un liquide huileux qui communique une odeur très agréable à ce résidu cristallin. Ce liquide est encore peu connu; il est soluble dans l'eau et paraît retarder beaucoup la dissolution de l'acide acétique anhydre.

On l'extrait facilement de la masse, en saturant par du carbonate de soude l'excès d'acide qu'elle contient.

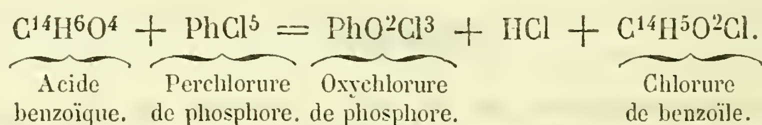
Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'acide acétique anhydre et de grenaille de zinc, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient du bi-acétate de zinc anhydre. Ce sel se dépose en cristaux microscopiques

à la surface du métal et arrête bientôt l'action de l'acide. Il se forme encore dans cette réaction une certaine quantité du liquide huileux dont nous avons parlé plus haut. Ce liquide communique son odeur au gaz hydrogène, et colore en bleu la flamme de ce gaz.

Préparation.

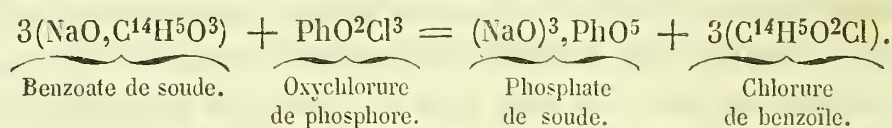
La préparation de l'acide acétique anhydre est fondée sur une suite de réactions que nous allons exposer.

On a vu que l'action du perchlorure de phosphore sur un acide organique monobasique détermine la formation d'un chlorure du radical de cet acide :



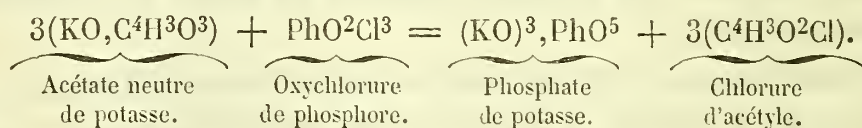
$$C^{14}H^6O^4 + PhCl^5 = PhO^2Cl^3 + HCl + C^{14}H^5O^2Cl.$$

On a reconnu que l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un sel dont l'acide est monobasique donne le même résultat ; on a en effet :



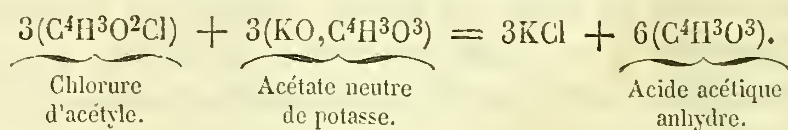
$$3(NaO,C^{14}H^5O^3) + PhO^2Cl^3 = (NaO)^3,PhO^5 + 3(C^{14}H^5O^2Cl).$$

De même si l'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse, on obtiendra du chlorure d'acétyle :



$$3(KO,C^4H^3O^3) + PhO^2Cl^3 = (KO)^3,PhO^5 + 3(C^4H^3O^2Cl).$$

Or, quand le chlorure d'acétyle et l'acétate de potasse se trouvent en présence, une double décomposition s'opère ; le chlore s'unit au potassium, et il se forme de l'acide acétique anhydre :

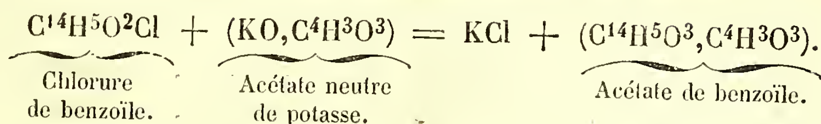


$$3(C^4H^3O^2Cl) + 3(KO,C^4H^3O^3) = 3KCl + 6(C^4H^3O^3).$$

On conçoit donc qu'en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur un excès d'acétate de potasse, le chlorure d'acétyle qui se produit se transforme, sous l'influence de cet excès d'acétate alcalin, en acide acétique anhydre.

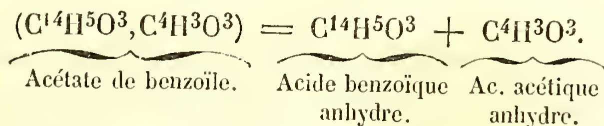
On peut encore obtenir l'acide acétique anhydre en faisant agir du

chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse. Il se forme d'abord du chlorure de potassium et de l'acétate de benzoïle :



$$C^{14}H^5O^2Cl + (KO,C^4H^3O^3) = KCl + (C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3).$$

Puis, sous l'influence de la chaleur, l'acétate de benzoïle se dédouble en acide benzoïque anhydre et en acide acétique anhydre :



$$(C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3) = C^{14}H^5O^3 + C^4H^3O^3.$$

On opère la séparation de ces deux acides anhydres en distillant le mélange.

L'appareil dans lequel on prépare l'acide acétique anhydre se compose d'une cornue tubulée, munie d'une allonge et d'un récipient convenablement disposé pour être refroidi.

On introduit l'acétate de potasse fondu dans la cornue ; puis, à l'aide d'un tube effilé fixé par un bouchon dans la tubulure de la cornue, on fait tomber goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse.

La masse s'échauffe, et il passe à la distillation un mélange de chlorure d'acétyle et d'oxychlorure de phosphore.

Cette action diminue d'abord, et s'arrête complétement quand on a employé une quantité d'oxychlorure de phosphore équivalente au quart environ de l'acétate de potasse.

On chauffe alors, et l'acide acétique anhydre passe à la distillation.

Cet acide n'est pas encore parfaitement pur ; il est nécessaire de le rectifier sur de l'acétate de potasse.

On emploie le même appareil pour préparer l'acide acétique anhydre par l'action du chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse.

Dans ce cas, après avoir introduit dans la cornue l'acétate de potasse fondu, on fait tomber goutte à goutte, par le tube effilé, le chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse, puis on distille ce mélange.

ACIDE ACÉTIQUE HYDRATÉ. $C^4H^3O^3,HO$.

C^4	300,00	40,00
H^3	37,50	5,00
O^3	300,00	40,00
HO	112,50	15,00
	750,00	100,00

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique : il existe en abondance dans l'organisation végétale ; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés différents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et l'acide acétique présente dans ses réactions la netteté des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques, mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent qu'un équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide le rapport de l'oxygène et de l'hydrogène est précisément le même que dans l'eau. On avait pensé pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution ; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très précise par MM. Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions que l'eau.

Propriétés.

L'acide acétique hydraté cristallise en lames ou en tables hexagonales qui restent solides jusqu'à la température de 17° ; à cette température elles entrent en fusion et forment un liquide incolore, d'une densité égale à 1,063.

L'odeur de l'acide acétique est caractéristique ; sa saveur est mordante ; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions ; il entre en ébullition à 120°. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

La densité de vapeur de l'acide acétique, déterminée à la température de 152°, est représentée par le nombre 2,78, qui correspond à 3 volumes ;

à la température de 230°, elle est égale au nombre 2,09, qui correspond à 4 volumes ; elle ne fait donc pas exception aux condensations ordinaires des vapeurs. (M. Cahours.)

La tension de cette vapeur est de $0^m,0077$ à 15°, de $0^m,0145$ à 22°, et de $0^m,032$ à 32°.

L'acide acétique présente une propriété qui le distingue de quelques acides végétaux ; il ne précipite pas l'albumine et dissout la fibrine.

L'acide acétique, en présence de l'eau et de l'alcool, donne lieu à des réactions qui sont dignes d'intérêt.

L'acide acétique monohydraté augmente de densité lorsqu'on le dissout dans une certaine quantité d'eau. Nous avons dit précédemment que la densité de l'acide monohydraté est représentée par le nombre 1,063 ; lorsqu'on mélange cet acide avec 30 pour 100 d'eau environ, sa densité devient 1,079.

C'est à ce point que l'acide acétique présente son maximum de densité, et lorsqu'on l'étend de son poids d'eau, il a la même densité que lorsqu'il est monohydraté.

Ces résultats sont représentés dans la table suivante :

Densité.	Quantité d'eau pour 100 d'acide concentré.
1,0630	0,0
1,0742	10,0
1,0770	22,5
1,0791	32,5
1,0763	43,0
1,0742	55,0
1,0728	66,5
1,0558	97,5
1,0637	108,5
1,0630	112,2

(M. Mollerat.)

Cette table démontre clairement que la densité de l'acide acétique ne peut jamais servir à reconnaître le degré de concentration de cet acide. Le procédé d'analyse que l'on emploie pour apprécier l'acidité du vinaigre consiste à déterminer la proportion de base que sature une certaine quantité d'acide, après s'être assuré toutefois que l'acide acétique n'a pas été mélangé avec l'acide sulfurique ou tout autre acide minéral qui en augmente la force.

Les affinités de l'acide acétique peuvent être paralysées par l'alcool ; à tel point qu'un mélange d'alcool et d'acide acétique ne rougit plus le papier de tournesol et ne décompose pas certains carbonates. (Pelouze.)

L'acide acétique monohydraté n'attaque pas le carbonate de chaux ; il n'agit sur ce sel qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

L'acide acétique est décomposé sous l'influence d'une température élevée : si l'on fait passer sa vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en eau, en acide carbonique et en un corps qui diffère de l'acide acétique hydraté par 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide carbonique : ce corps est nommé *acétone* ou *espri pyro-acétique;* il a pour formule $C^6H^6O^2$:



$$2(C^4H^3O^3,HO) = C^6H^6O^2 + 2HO + 2CO^2.$$

A une température très élevée, l'acide acétique se décompose complétement et produit des gaz inflammables et un résidu de charbon, mais cette décomposition est longue et difficile, et il faut, pour l'effectuer d'une manière complète, faire passer un grand nombre de fois les vapeurs de cet acide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Cette grande stabilité de l'acide acétique explique d'ailleurs sa présence parmi les produits de la distillation des matières organiques. Si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique sur de la mousse de platine chauffée au rouge, l'acide se dédouble alors nettement en donnant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène protocarboné :



$$C^4H^4O^4 = 2CO^2 + C^2H^4.$$

Le chlore attaque l'acide acétique, lui enlève son hydrogène et entre dans le composé organique en remplaçant les équivalents d'hydrogène qu'il a soustraits.

Il se produit ainsi deux acides chlorés, l'*acide chloracétique* et l'*acide trichloracétique*, qui seront examinés plus loin.

En traitant l'acide trichloracétique par du potassium qui s'empare du chlore et restitue l'hydrogène, on régénère l'acide acétique. (M. Melsens.)

L'acide sulfurique, à divers degrés de concentration, réagit de différentes manières sur l'acide acétique.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique, on obtient un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Un mélange d'un excès d'acide de Nordhausen et d'acide acétique donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux presque pur.

Enfin si l'on met de l'acide acétique en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; l'acide acétique perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide qui a été nommé *acide sulfacétique*. (M. MELSENS.)

État naturel.

L'acide acétique se rencontre dans la séve de toutes les plantes ; il est combiné en général avec la potasse, la soude ou la chaux. Ces acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

Nous examinerons les principaux cas de production de l'acide acétique.

Acétification.

On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Davy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Dœbereiner examina ces phénomènes et reconnut que dans ce cas l'oxygène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

En rapprochant la composition de l'alcool de celle de l'acide acétique, on voit que 1 équivalent d'alcool $C^4H^6O^2$ peut, en absorbant 4 équivalents d'oxygène, se transformer en acide acétique et en eau : $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO$.

Il résulte d'anciennes observations faites par Théodore de Saussure que certaines matières azotées agissent, dans les réactions chimiques, comme le noir de platine. Or, le vin tient précisément en dissolution une matière azotée qui détermine l'absorption de 4 équivalents d'oxygène par l'alcool et sa transformation en acide acétique.

Telle est la théorie si simple de l'acétification. Pour faire de l'acide acétique avec du vin, on voit donc qu'il faut mettre en contact l'alcool et l'oxygène de l'air, et faire intervenir en outre un troisième corps, qui agit par sa présence et détermine l'action de l'oxygène sur l'alcool. Le

nombre des matières organiques propres à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est considérable, mais celle qui présente au plus haut degré cette propriété est la *mère de vinaigre*, matière gélatineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on fait fermenter le vin.

On peut empêcher le vin de s'aigrir, soit en précipitant la matière azotée par l'ébullition, comme on le fait dans la fabrication des vins cuits, soit en mettant le vin à l'abri du contact de l'air.

Toutes les circonstances favorables à la transformation de l'alcool en acide acétique ont été réalisées dans un mode d'acétification qui est dû à M. Schuzenbach. On fait circuler à plusieurs reprises de l'alcool étendu, sur des copeaux de bois de hêtre mélangés avec du moût de bière et placés dans un tonneau percé latéralement de plusieurs trous. On prend ordinairement de l'alcool à 80/100es; on le mélange avec 6 parties d'eau, et l'on fait passer cette liqueur à trois ou quatre reprises dans le tonneau. L'opération est ordinairement terminée au bout de trente-six heures. M. Schuzenbach a remarqué que l'acétification est plus rapide lorsque les copeaux de hêtre ont été préalablement arrosés avec du vinaigre fort.

Il est facile de se rendre compte de la théorie de cette opération.

Les copeaux de hêtre sont destinés à diviser le liquide et à multiplier le contact de l'alcool avec l'air ; le bois contient en outre une matière azotée qui détermine l'oxydation de l'alcool. Le moût de bière que l'on ajoute agit aussi comme ferment et active l'acétification. On a reconnu que, pendant cette opération, la réaction chimique produit assez de chaleur pour élever la température de la masse à 40°.

Les vinaigres de table sont ordinairement faits avec du vin. On donne en général la préférence aux vinaigres blancs. Voici le procédé qu'on suit à Orléans et dans la plupart des pays vignobles, pour préparer le vinaigre :

Dans un atelier où l'on maintient la température entre 25° et 30°, on dispose plusieurs rangées de tonneaux, en les plaçant sur leur fond. On choisit de préférence ceux qui, ayant déjà servi à cette fabrication, ont leurs parois recouvertes de ferment, et on les désigne communément sous le nom de *mères de vinaigre*. Ces tonneaux sont percés de deux trous à leur fond supérieur, l'un qui sert à l'introduction du vin, l'autre au dégagement de l'air. On verse d'abord dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant, puis, tous les huit jours, on y introduit 10 à 12 litres de vin qui a filtré sur des copeaux de hêtre. En quinze jours, l'acétification est terminée. On soutire alors la moitié du vinaigre contenu dans chaque tonneau et l'on recommence l'opération avec de nouveau vin. La bière non houblonnée, le cidre, le poiré, un grand nombre de liqueurs sucrées ou alcooliques peuvent être acidifiées par des moyens analogues.

L'amidon, se transformant, sous l'influence des corps azotés ou des

acides, en sucre qui lui-même se change en alcool, est employé dans la préparation des vinaigres de qualités inférieures. Selon Chaptal, 1 litre d'eau, 25 grammes de levûre et 25 grammes d'amidon à l'état d'empois, produisent du vinaigre en moins de huit jours.

124 parties de sucre, 80 parties de levûre de bière et 868 parties d'eau, abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud, fournissent un vinaigre de bonne qualité.

Au point de vue de l'alimentation, on doit préférer le vinaigre préparé par l'un des moyens précédents; mais comme le prix en est assez élevé, on le falsifie quelquefois dans le commerce avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

On constate facilement la présence de ces acides dans le vinaigre de la manière suivante : On délaie dans un décilitre du vinaigre suspect 0gr,50 de fécule de pomme de terre, et l'on fait bouillir ce mélange dans un ballon pendant vingt minutes environ.

Lorsque la liqueur est refroidie, on y verse quelques gouttes d'iodure de potassium. Si le vinaigre est pur, on obtient la coloration bleue qui est due à l'iodure d'amidon. Si le vinaigre contient la moindre trace d'acides minéraux, comme ceux-ci détruisent l'iodure d'amidon, on n'obtient pas de coloration. (M. Payen.)

On peut aussi reconnaître les acides sulfurique et chlorhydrique au moyen des sels de baryte et d'argent.

On peut faire l'acide acétique par un autre procédé, qui consiste à soumettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques, et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide acétique extrait du bois, ou *acide pyroligneux*, a été réalisée pour la première fois, en grand, par les frères Mollerat.

On introduit environ cinq stères de bois dans de grands cylindres de tôle rivée; on fait communiquer les cylindres avec une série d'appareils condensateurs; les gaz qui se produisent dans cette opération sont ramenés par des tuyaux dans le foyer et entretiennent la distillation.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène (éther acétique de l'esprit de bois) et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage et on l'introduit dans un alambic de cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois; l'acide acétique brut, ou acide pyroligneux, passe en second lieu.

Cet acide pyroligneux est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever; il faut, pour le désinfecter complétement, lui donner de la fixité en le combinant

avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux par le sulfate de soude : le sulfate de chaux se précipite, et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On prend 100 kilogrammes de ce sel que l'on introduit dans une grande chaudière de fonte peu profonde ; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la combustion de l'acétate de soude. Le sel torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux d'acétate de soude pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. 100 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se volatilise est reçu dans des appareils de condensation et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous la forme de cristaux et peut être séparé par une simple décantation. L'acide pyroligneux ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces de sulfate de soude : une distillation peut, du reste, le purifier complétement. Cette distillation a lieu dans des appareils d'argent. Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit peut servir à précipiter de nouvelles quantités d'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois soumis à la distillation donnent des proportions très variables d'acide acétique. Le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins. (M. Stolze.)

L'acide acétique ainsi obtenu revient encore à un prix élevé, à cause de la dépense considérable en combustible que nécessite l'opération.

On a proposé récemment d'introduire dans cette opération des modifications qui ont pour but de la rendre plus économique : on sature immédiatement par la chaux les produits bruts de la première distillation. Une partie des matières goudronneuses se combine avec la chaux et l'autre reste dans la liqueur. Lorsque celle-ci est clarifiée par le repos ou par la filtration, on l'évapore dans une chaudière de fonte, jusqu'à ce qu'elle soit réduite à la moitié de son volume. On l'additionne ensuite

d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la rendre légèrement acide. Cet acide chlorhydrique décompose la presque totalité des combinaisons de la chaux avec les matières goudronneuses, qui viennent nager à la surface du liquide et sont enlevées avec des écumoires.

L'acide chlorhydrique détruit aussi les combinaisons de la chaux avec la créosote et d'autres substances volatiles, que la chaleur fait dégager aussitôt. 150 litres de produits bruts exigent environ 2 à 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique.

On dessèche l'acétate de chaux, puis on le distille avec de l'acide chlorhydrique : 95 parties d'acide chlorhydrique, d'une densité égale à 1,16 (20° aréomètre Baumé), suffisent pour opérer la décomposition complète de 100 parties d'acétate de chaux.

Dans le cas où l'on veut avoir un acide très pur, on opère une seconde rectification sur du carbonate de soude ou du bichromate de potasse.

Il est préférable de se servir de ce dernier sel, parce qu'il détruit les matières qui communiquent encore une odeur étrangère à l'acide acétique. (M. Wœlckel.)

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxyde de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit le sel dans une cornue de verre lutée ou de grès, à laquelle on adapte un condensateur. On chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne de l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. On a reconnu que dans la distillation de l'acétate de deutoxyde de cuivre, il se sublime toujours, à la fin de cette opération, des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxyde de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxyder dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

ACÉTATES.

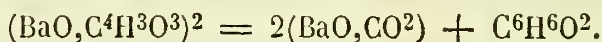
L'acide acétique est monobasique ; les acétates neutres ont pour formule $MO,C^4H^3O^3$.

Tous les acétates sont décomposés par une chaleur rouge ; quelques-uns, comme ceux d'argent et de cuivre, donnent, par la distillation, de l'acide acétique très concentré, et laissent un résidu métallique : une partie de l'acide acétique est brûlée par l'oxyde qui se trouve ainsi réduit.

Quand un acétate contient une base dont le carbonate est stable, et que cet acétate se décompose assez facilement par la chaleur, il

donne, lorsqu'on le distille, de l'acétone, $C^6H^6O^2$, qui représente de l'acide acétique anhydre moins de l'acide carbonique; la base du sel reste carbonatée.

L'acétate de baryte surtout se dédouble nettement en acétone et en carbonate :



$$(BaO,C^4H^3O^3)^2 = 2(BaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

Lorsqu'un acétate, comme l'acétate de potasse, ne se décompose qu'à une température élevée, les produits de la distillation sont alors complexes. Toutefois on y retrouve encore une certaine quantité d'acétone.

Tous les acétates sont solubles dans l'eau; les acétates peu solubles sont ceux de molybdène, de tungstène, d'argent et de protoxyde de mercure.

Les acides stables déplacent l'acide acétique des acétates; l'odeur de vinaigre qui se manifeste alors sert à caractériser les acétates.

Ces sels, chauffés vers 200° avec un mélange de potasse caustique et d'acide arsénieux, répandent une odeur fétide, fortement alliacée (oxyde de cacodyle) : cette propriété est l'une des plus caractéristiques des acétates.

Le brôme paraît être sans action sur les acétates; toutefois, les dissolutions de ces sels dissolvent une petite quantité de brôme, qu'elles abandonnent lorsqu'on les fait bouillir.

Le perchlorure de fer communique aux dissolutions d'acétates neutres une teinte d'un rouge foncé. Cette coloration ne se produit pas quand on fait agir le perchlorure de fer sur l'acide acétique libre.

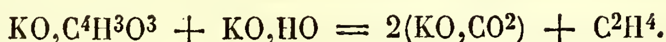
L'azotate d'argent forme, dans les dissolutions d'acétates neutres, un précipité blanc, cristallin. Ce précipité est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

L'azotate de protoxyde de mercure produit aussi un précipité blanc cristallin dans les dissolutions d'acétates neutres. Ce précipité diffère du précédent en ce que l'eau chaude le décompose, en régénérant le mercure métallique.

Acétate neutre de potasse. $KO,C^4H^3O^3$. — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée de tartre ;* il existe en abondance dans la séve des végétaux : c'est lui qui, par la calcination du bois, donne en grande partie le carbonate de potasse qui se trouve dans les cendres. On peut le préparer en faisant réagir de l'acide acétique sur du carbonate de potasse.

L'acétate de potasse est blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent ; il est soluble dans l'alcool : cette dissolution est décomposée par l'acide carbonique qui y forme un précipité de carbonate de potasse et met en liberté l'acide acétique. (Pelouze.)

L'acétate de potasse, chauffé avec un excès de potasse, se transforme en carbonate de potasse et en hydrogène protocarboné (gaz des marais), comme l'indique la formule suivante :



$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4.$$

(M. Persoz.)

Cette réaction intéressante a permis d'obtenir facilement l'hydrogène protocarboné dont la préparation était jusqu'à présent difficile.

L'acétate de potasse, distillé avec son poids d'acide arsénieux, donne naissance à un liquide spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur de Cadet*. Ce corps a été dans ces derniers temps étudié par M. Bunsen, qui l'a nommé *oxyde de cacodyle :* il le représente par la formule C^4H^6As,O. Depuis les recherches de M. Bunsen l'oxyde de cacodyle, dont nous ferons plus loin une étude complète, est devenu un des corps les plus intéressants de la chimie organique.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution aqueuse d'acétate de potasse, de l'acide carbonique se dégage ; la dissolution acquiert la propriété de détruire les matières colorantes, mais elle perd cette propriété lorsqu'on l'expose à l'air.

L'acétate de potasse est soluble dans l'acide acétique anhydre et dans l'acide acétique hydraté. En se dissolvant, il forme un sel acide (le biacétate de potasse) qui, soumis à la distillation, donne de l'acide acétique cristallisable. (M. Melsens.)

L'acétate de potasse est préparé pour les besoins de la pharmacie. Pour obtenir ce sel parfaitement blanc, il faut avoir la précaution de verser peu à peu la potasse dans l'acide acétique, de manière à maintenir la liqueur toujours acide. On évite ainsi la formation des matières colorantes qui se produiraient par le contact d'un excès d'alcali avec les substances étrangères que contient le vinaigre rouge. (M. Fremy père.)

Bi-acétate de potasse. $KO,(C^4H^3O^3)^2,HO$. — Ce sel a été obtenu en soumettant à l'évaporation un mélange d'acétate neutre de potasse et d'acide acétique. Il est très déliquescent ; lorsqu'on le chauffe à 148°, il entre en fusion ; à 200°, il se décompose et abandonne de l'acide acétique cristallisable. On a proposé de se servir de ce sel pour préparer de l'acide acétique cristallisable, ou même pour concentrer un acide étendu. Quand on distille, en effet, de l'acide acétique étendu sur de l'acétate de potasse, l'acide se fixe sur le sel de potasse pour former un bisel ; en continuant à chauffer, le sel est décomposé, et l'on obtient de l'acide très concentré. (M. Melsens.)

Bi-acétate de potasse anhydre. — Ce sel cristallise en aiguilles très

solubles dans l'eau, et moins déliquescentes que les cristaux d'acétate neutre de potasse. Lorsqu'on les chauffe, elles dégagent de l'acide acétique anhydre.

On les prépare en faisant agir de l'acide acétique anhydre sur du potassium ou de l'acétate de potasse fondu. (M. GERHARDT.)

Acétate de soude. $NaO,C^4H^3O^3$. — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée minérale*. On peut le préparer directement avec le carbonate de soude et l'acide acétique. Dans la préparation en grand de l'acide pyroligneux, on obtient également de l'acétate de soude en décomposant l'acétate de chaux par le sulfate de soude : le sulfate de chaux se précipite, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution ; ce sel cristallise, lorsque la liqueur est amenée à une concentration convenable. Si l'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de soude et d'acétate de chaux, il se précipite un sulfate double de chaux et de soude.

L'acétate de soude cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale ; il contient 6 équivalents d'eau.

Lorsqu'on le chauffe à la température du rouge obscur, il n'est pas décomposé ; la purification de l'acide pyroligneux est basée sur cette propriété.

Acétate neutre d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4H^3O^3$. — L'acétate d'ammoniaque est incolore, inodore, soluble dans l'eau et dans l'alcool. On le prépare en saturant de l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac.

L'acétate d'ammoniaque est quelquefois employé en médecine sous le nom d'*esprit de Mindérer*. Il a la propriété de faire cesser l'ivresse.

Acétate acide d'ammoniaque. — L'acétate acide d'ammoniaque cristallise en aiguilles radiées. Ces aiguilles sont déliquescentes.

On le prépare en combinant directement l'ammoniaque avec un excès d'acide acétique.

Acétate de lithine. $LiO,C^4H^3O^3,4HO$. — Ce sel cristallise en prismes droits, rhomboïdaux. Il est déliquescent, se dissout dans une quantité d'eau à 15° moindre que le tiers de son poids, et dans 4 parties environ d'alcool à 0,80.

Acétate de baryte. $BaO,C^4H^3O^3,HO$, et $3HO$. — L'acétate de baryte cristallise sous deux formes différentes. On l'obtient en prismes aplatis, qui contiennent 1 équivalent d'eau, quand on évapore sa dissolution à une douce chaleur ; tandis qu'il se dépose en prismes rhomboïdaux

obliques, à 3 équivalents d'eau, lorsqu'on refroidit cette dissolution à 0°.

Les cristaux d'acétate de baryte sont efflorescents à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en acétone et en carbonate de baryte.

Acétate de strontiane. — Ce sel cristallise aussi sous deux formes différentes, et avec des quantités d'eau variables. Si la cristallisation s'est effectuée à 15°, le sel présente la forme d'aiguilles et paraît renfermer un demi-équivalent d'eau (4,23 p. 100). Si le sel s'est déposé à une basse température, il est cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, qui contiennent 4 équivalents d'eau (26 p. 100).

Acétate de chaux. $CaO,C^4H^3O^3$. — L'acétate de chaux cristallise en aiguilles prismatiques. Ces aiguilles sont efflorescentes à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool.. La chaleur les décompose en acétone et en carbonate de chaux.

Acétate de magnésie. — Ce sel est gommeux, déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Acétate d'alumine. — Ce sel est d'une grande importance dans la fabrication des indiennes ; on le nomme *mordant de rouge des indienneurs*. On l'obtient économiquement en précipitant du sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb. Il est très soluble dans l'eau et incristallisable. Il perd avec facilité son acide ; cette propriété le fait employer comme mordant.

Une dissolution d'acétate d'alumine qu'on fait bouillir en présence du sulfate de potasse, de l'alun, du sel marin, etc., se trouble à chaud et s'éclaircit par le refroidissement. Cette propriété a été mise à profit dans la pratique ; on sait maintenant, en effet, que les mordants de rouge ne doivent pas être chauffés, et que les couleurs sont plus nourries et plus vives par impression que par des bains chauds. (Gay-Lussac.)

L'acétate d'alumine, chauffé au bain-marie pendant plusieurs jours, subit une transformation fort intéressante. L'acide acétique devient libre, et peut être expulsé de la liqueur par une ébullition rapide, tandis que l'alumine modifiée reste seule en dissolution, et peut être obtenue par évaporation sous la forme d'un vernis gommeux et soluble, dont la composition est exprimée par $Al^2O^3,2HO$. (M. Walter Crum.)

Acétate d'yttria. $YO,C^4H^3O^3,2HO$. — L'acétate d'yttria cristallise en prismes rhomboïdaux, terminés par des sommets trièdres. Ce sel est

très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il perd ses deux équivalents d'eau à 100°, et devient opaque.

Acétate de manganèse. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales d'un rose pâle, ou en prismes de même couleur, réunis par groupes.

Ces cristaux sont solubles dans 3 parties d'eau.

On les prépare en faisant dissoudre le carbonate de manganèse dans l'acide acétique bouillant, et en évaporant convenablement cette dissolution.

Acétates de protoxyde et de peroxyde de fer. — Ces deux sels sont solubles dans l'eau et incristallisables. On obtient un mélange des deux acétates en traitant le fer, au contact de l'air, par l'acide acétique étendu. Cette liqueur porte dans les arts les noms de *pyrolignite de fer*, de *liqueur de ferraille* et de *bouillon noir*. Elle est employée dans la teinture en noir, parce qu'elle ne contient pas un excès d'acide acétique, qui altère toujours les étoffes. Le pyrolignite de fer a été également employé par M. Boucherie dans la conservation des bois.

Les acétates de fer précipitent par l'hydrogène sulfuré. Gay-Lussac a démontré, à l'aide de cette propriété, que, dans un mélange de sulfate de fer et d'acétate de potasse, il se forme de l'acétate de fer ; lorsque le fer est au maximum, la production de cet acétate est, du reste, indiquée par la coloration rouge brun que prend la liqueur au moment du mélange.

L'acétate de peroxyde de fer se trouble à l'ébullition, lorsqu'il renferme des traces d'un sel alcalin ; l'acide sulfurique libre en précipite également le fer à l'état de sous-sulfate. Préparé par double décomposition au moyen du sulfate de peroxyde et de l'acétate de plomb, il supporte l'ébullition sans se décomposer. Mais lorsqu'il a été chauffé au bain-marie pendant cinq ou six heures, il subit une modification profonde et produit une couleur rouge-brique qui paraît trouble par réflexion, tandis que, vue par transmission, elle est toujours limpide. Cet acétate modifié n'est plus précipité en bleu par le cyanoferrure de potassium ; il a perdu la saveur métallique des sels de fer, et manifeste seulement celle du vinaigre ; enfin les acides chlorhydrique et nitrique concentrés y déterminent un précipité rouge et grenu qui, traité de nouveau par l'eau pure, s'y redissout en entier. (M. Péan de Saint-Gilles.)

Acétate de protoxyde de chrôme. $CrO,C^4H^3O^3,HO$. — L'acétate de protoxyde de chrôme se présente en petits cristaux rouges, dont l'aspect rappelle celui du protoxyde rouge de cuivre. Ces cristaux se décomposent promptement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène.

Lorsqu'ils sont humides, cette oxydation peut devenir assez énergique pour déterminer une véritable combustion de la masse.

L'acétate de protoxyde de chrôme est peu soluble, à froid, dans l'eau et dans l'alcool ; il se dissout mieux à chaud.

Cette dissolution s'altère bientôt ; le sel absorbe l'oxygène de l'air, et passe à l'état d'acétate de sesqui-oxyde de chrôme.

On prépare l'acétate de protoxyde de chrôme en précipitant du protochlorure de chrôme par une dissolution d'acétate de soude ou de potasse. Les cristaux se forment immédiatement ; on les recueille et on les sèche.

Pour éviter le contact de l'air, on opère dans une atmosphère d'acide carbonique. (M. Péligot.)

Acétate de sesqui-oxyde de chrôme. — Ce sel est vert et cristallisé. On le prépare en faisant cristalliser une dissolution d'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme dans l'acide acétique.

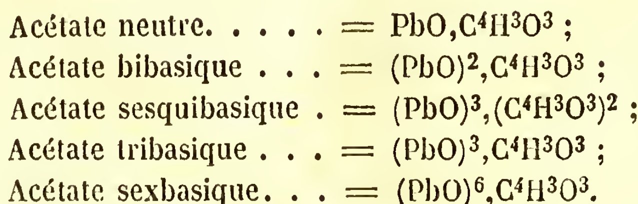
Acétate de zinc. $ZnO,C^4H^3O^3,3HO$. — L'acétate de zinc cristallise en paillettes brillantes. Ce sel est très soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il fond dans son eau de cristallisation ; cette eau s'évapore bientôt, entraînant avec elle une petite quantité d'acide acétique, et la masse se solidifie de nouveau. Si l'on élève la température jusqu'à +190°, cette masse se sublime en paillettes nacrées qui ne contiennent pas d'eau.

Pour préparer l'acétate de zinc, on dissout du carbonate de zinc dans de l'acide acétique, et l'on évapore convenablement cette dissolution. Le sel se dépose pendant le refroidissement de la liqueur. (M. Larocque.)

Acétate de cobalt. — Ce sel présente l'aspect d'une masse bleue, déliquescente. Sa dissolution est rouge.

Acétate d'étain. — Ce sel n'a jamais été obtenu cristallisé.

Acétates de plomb. — L'acide acétique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb et produit des acétates qui ont pour formules :


Acétate neutre. . . . . = $PbO,C^4H^3O^3$;
Acétate bibasique . . . = $(PbO)^2,C^4H^3O^3$;
Acétate sesquibasique . = $(PbO)^3,(C^4H^3O^3)^2$;
Acétate tribasique . . . = $(PbO)^3,C^4H^3O^3$;
Acétate sexbasique. . . = $(PbO)^6,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de plomb. $PbO,C^4H^3O^3,3HO$. — Ce sel porte dans les arts le nom de *sel de Saturne*. On le prépare soit en faisant réagir l'acide

acétique sur la litharge, soit en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb : ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en oxyde qui se combine alors avec l'acide acétique; les liqueurs, évaporées convenablement, laissent bientôt cristalliser de l'acétate neutre de plomb sous la forme de prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Ce sel s'effleurit à l'air, et peut devenir anhydre par la dessiccation. Si on le chauffe avec précaution, il perd une certaine quantité de son acide et se transforme en acétate sesquibasique. L'acétate de plomb est soluble à froid, dans 1 partie 1/2 d'eau et dans 8 parties d'alcool. La dissolution aqueuse de l'acétate neutre de plomb est décomposée partiellement par l'acide carbonique de l'air. Il se forme du carbonate de plomb, et l'acide acétique est éliminé. Cet excès d'acide acétique arrête l'action de l'acide carbonique. Lorsqu'on verse à froid une dissolution d'acétate neutre de plomb dans de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité blanc insoluble d'acétate sexbasique. Si l'on fait bouillir le précipité avec un excès d'ammoniaque, il se transforme en oxyde de plomb anhydre cristallisé.

Acétate de plomb bibasique. $(PbO)^2,C^4H^3O^3,2HO$. — On obtient ce sel cristallisé en faisant bouillir dans l'eau des proportions équivalentes d'acétate neutre de plomb et d'oxyde de plomb, préalablement réduit en poudre fine. (M. SCHINDLER.)

Acétate sesquibasique. $(PbO)^3,(C^4H^3O^3)^2,HO$. — Ce sel cristallise en longues lames nacrées, qui partent d'un centre commun. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse bleuit le tournesol.

On le prépare en maintenant en fusion de l'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une masse blanche et poreuse.

On dissout cette masse dans l'eau ; puis on fait cristalliser.

Acétate de plomb tribasique. $(PbO)^3,C^4H^3O^3$. — La dissolution de ce sel est appelée, en médecine, *extrait de Saturne*, *eau de Goulard*, etc. On l'obtient en faisant digérer dans 30 parties d'eau 7 parties de litharge avec 10 parties d'acétate neutre de plomb.

Ce sel cristallise en longues aiguilles soyeuses; il possède une réaction alcaline.

Il est employé, dans les recherches de chimie organique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, extractives et albumineuses, ou pour isoler certains acides qui ne précipiteraient pas l'acétate neutre. Il sert surtout à reconnaître la présence de la gomme dans une dissolution sucrée;

la gomme précipite, en effet, abondamment le sous-acétate de plomb, tandis que le sucre ne précipite pas ce réactif.

L'acétate de plomb tribasique est le sel qui, dans la fabrication de la céruse de Clichy, est décomposé par l'acide carbonique, et donne le carbonate de plomb.

La production du carbonate de plomb, dans la fabrication de la céruse de Hollande, doit être attribuée également à la formation de l'acétate de plomb tribasique qui prend naissance sur les plaques de plomb, et qui, plus tard, est décomposé par l'acide carbonique. (Pelouze.)

Acétate de plomb sexbasique. $(PbO)^6,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre blanche cristalline. Il est peu soluble dans l'eau chaude, et se dépose de cette dissolution en aiguilles brillantes.

On le prépare en faisant digérer de l'oxyde de plomb avec les sous-acétates précédents. (Berzelius.)

Combinaison d'acide plombique et d'acétate de plomb. — Cette combinaison cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques. Elle est si peu stable, que, lorsqu'on essaie de la dessécher, elle se décompose en acide acétique et en acide plombique d'un beau noir velouté. Elle fond à 160°, et se décompose brusquement au-dessus de cette température, en laissant un résidu de plomb métallique, et en dégageant de l'acétone, de l'acide acétique, et un produit particulier qui a l'odeur de fèves de Tonka.

On prépare cette combinaison en chauffant à 40° un excès de minium avec de l'acide acétique cristallisable. Elle cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. (M. Fischer.)

Combinaison de chlorure et d'acétate de plomb. — Ce composé cristallise en longues aiguilles. On le prépare en faisant agir à chaud du chlorure de plomb sur de l'acétate de plomb tribasique. On ajoute ensuite dans ce mélange un faible excès d'acide acétique ; puis on concentre la liqueur qui laisse déposer le sel par le refroidissement. (M. Poggiale.)

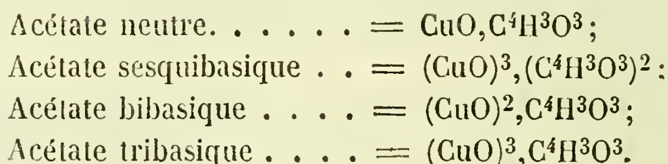
Acétate de bismuth. — Cet acétate cristallise en paillettes.

On le prépare en mélangeant une dissolution chaude d'azotate de bismuth avec une dissolution chaude et concentrée d'acétate de potasse. Le sel se dépose quand les liqueurs se refroidissent.

Acétate d'antimoine. — L'acétate d'antimoine présente l'aspect d'une poudre jaune.

On le prépare en traitant de l'oxyde d'antimoine par de l'acide acétique.

Acétates de cuivre. — L'acide acétique se combine avec le deutoxyde de cuivre dans les proportions suivantes :



Acétate neutre.	$= CuO,C^4H^3O^3$;
Acétate sesquibasique . .	$= (CuO)^3,(C^4H^3O^3)^2$:
Acétate bibasique	$= (CuO)^2,C^4H^3O^3$;
Acétate tribasique	$= (CuO)^3,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de cuivre. $CuO,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel se nomme, dans les arts, *verdet*, *cristaux de Vénus*. On le prépare en dissolvant du vert-de-gris dans l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 1 équivalent d'eau. Il est efflorescent, peu soluble dans l'alcool, et vénéneux comme tous les sels de cuivre solubles ; il est décomposé par l'influence de la chaleur et donne à la distillation de l'acétone, de l'acide acétique très concentré, une petite quantité de gaz et un résidu de cuivre métallique. Si la distillation a été ménagée, la cornue se tapisse, à la fin de l'opération, de belles aiguilles blanches d'acétate de protoxyde de cuivre.

Le sucre qu'on fait bouillir avec une dissolution d'acétate de cuivre le décompose, et précipite une poudre rouge et cristalline de protoxyde de cuivre.

L'acétate de cuivre est employé dans la teinture en noir sur laine.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acétate neutre de cuivre à une température voisine de $+ 8°$, on obtient un sel qui a pour formule : $CuO,C^4H^3O^3,5HO$. (M. Wœhler.)

Acétate sesquibasique. $(CuO)^3,(C^4H^3O^3)^2, 6HO$. — L'acétate de cuivre sesquibasique cristallise en paillettes bleuâtres.

On le prépare : 1° En soumettant à l'évaporation spontanée les eaux de lavage du vert-de-gris ; 2° en versant de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acétate neutre de cuivre, jusqu'à ce que le précipité qui se forme se dissolve complétement. Le sel se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Acétate bibasique (*vert-de-gris*). $(CuO)^2,C^4H^3O^3,6HO$. — Ce sel ne doit pas être confondu avec les sels de couleur verte, qui se forment lorsqu'on expose à l'air du cuivre au contact des matières grasses ; on l'obtient ordinairement en recouvrant les lames de cuivre de marc de raisin.

L'alcool contenu dans le marc de raisin s'acidifie ; l'acide acétique détermine l'oxydation du cuivre par l'oxygène de l'air, et forme, avec l'oxyde ainsi produit, un acétate bibasique.

Les feuilles de cuivre, recouvertes de ce sel, sont raclées et donnent une poudre verte qui est le vert-de-gris du commerce.

L'oxydation du cuivre dans la préparation du vert-de-gris s'opère comme celle du plomb dans la fabrication de la céruse de Hollande.

Le vert-de-gris, traité par l'eau, se décompose en acétate sesquibasique qui se dissout, et en acétate tribasique qui est insoluble.

Nous donnons ici la composition de quelques verts-de-gris ; on voit que cette composition se rapproche beaucoup de celle du sous-acétate de cuivre bibasique déterminée par Berzelius :

	Acétate bibasique.	Vert-de-gris français.	Vert-de-gris anglais crist.	Vert-de-gris anglais comprimé.
Ac. acétique supp. anhydre	27,45	29,3	28,30	29,62
Oxyde de cuivre	43,24	43,5	43,25	44,25
Eau	29,21	25,2	28,45	25,51
Impuretés	00,10	2,0	»	0,62
	100,00	100,0	100,00	100,00
	(BERZELIUS.)			(PHILLIPS.)

Acétate de cuivre et de chaux. $(CuO)^2,C^4H^3O^3)$, $(CaO,C^4H^3O^3),5HO$. — Ce sel se rencontre quelquefois dans le verdet, sous la forme de cristaux bleus. (M. URE.)

Combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre (*vert de Schweinfurth*). $CuO,C^4H^3O^3$, $(CuO,AsO^3)^3$. — Nous avons parlé de ce composé, à propos de l'arsénite de cuivre, dans le troisième volume.

Combinaison d'acétate de cuivre et de bichlorure de mercure. $(CuO)^2,C^4H^3O^3,HgCl$. — Cette combinaison est très peu stable ; elle forme des cristaux de couleur bleue disposés en hémisphères.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau bouillante.

On les prépare en laissant évaporer librement un mélange de dissolutions d'acétate de cuivre et de bichlorure de mercure.

(MM. WOEHLER et HUTTEROTH.)

Acétate de cuivre tribasique. $(CuO)^3,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel est le plus stable des acétates de cuivre.

Il se présente parfois en aiguilles d'un gris bleuâtre, d'autres fois sous la forme d'une poudre verte cristalline. Chauffé à 100°, cet acétate perd 9 pour 100 d'eau et devient anhydre ; une température plus élevée le décompose complétement.

On le prépare : 1° En faisant bouillir pendant un certain temps une dissolution d'acétate neutre de cuivre ;

2° En chauffant cette dissolution avec de l'alcool ;

3° En la faisant digérer avec de l'oxyde de cuivre hydraté. (Berzelius.)

Acétates d'uranium. — Le protoxyde et le peroxyde d'uranium se combinent avec l'acide acétique, et forment deux acétates cristallisables.

Acétate de protoxyde d'uranium. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles vertes, groupées en mamelons. On l'obtient en laissant évaporer librement une dissolution de protoxyde d'uranium dans l'acide acétique. (M. Rammelsberg.)

Acétate de peroxyde d'uranium. $U^2O^3,C^4H^3O^3,2HO$ ou $3HO$. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes. Il peut contenir 2 ou 3 équivalents d'eau.

On le prépare en attaquant à chaud par l'acide acétique de l'azotate d'urane légèrement torréfié.

Lorsque la liqueur est très acide et concentrée, elle laisse déposer, en se refroidissant, de beaux prismes rhomboïdaux obliques, jaunes, qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Si cette dissolution est un peu acide et étendue, elle dépose, à une température de $+10°$ environ, des octaèdres à base carrée, dont le sommet est tronqué et remplacé par une face bien prononcée.

Ces cristaux perdent 1 équivalent d'eau à 100°, et le reste à 275°; en perdant leur eau, ils se colorent en rouge.

Il existe plusieurs acétates doubles, formés par la combinaison de l'acétate d'uranium avec d'autres acétates.

On prépare ces acétates doubles par deux méthodes différentes.

Lorsque la base que l'on veut combiner avec l'acétate d'uranium forme un carbonate soluble, on verse une dissolution chaude de ce carbonate dans une dissolution chaude d'acétate neutre d'uranium. On s'arrête dès qu'on voit apparaître un précipité d'uranate de la base dont on fait usage. Alors on ajoute dans la liqueur une faible quantité d'acide acétique, qui dissout ce précipité; on laisse refroidir; le sel se dépose pendant le refroidissement.

Lorsque la base forme un carbonate insoluble, on fait bouillir ce carbonate avec une dissolution d'azotate d'uranium, jusqu'à ce que l'oxyde d'uranium soit totalement précipité. On ajoute de l'acide acétique dans la liqueur; le précipité se dissout, et lorsque cette dissolution est complète, on fait cristalliser.

Acétate d'uranium et de potasse. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(KO,C^4H^3O^3),2HO$. — Ce sel cristallise en prismes jaunes. Il est soluble dans l'eau froide. Si l'on fait bouillir cette dissolution, le sel se décompose et laisse un résidu d'uranate de potasse.

Acétate d'uranium et de soude. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(NaO,C^4H^3O^3)$. — Ce sel cristallise en tétraèdres réguliers, dont les angles sont tronqués et présentent les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

Acétate d'uranium et d'ammoniaque. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(AzH^3,HO,C^4H^3O^3)$, 6HO. — Cet acétate double cristallise sous la forme d'aiguilles jaunes, soyeuses. Il est très soluble dans l'eau.

Acétate d'uranium et de baryte. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(BaO,C^4H^3O^3)$,6HO. — Ce sel cristallise en paillettes jaunes, brillantes, qui perdent leur eau de cristallisation à 275°; elles sont assez solubles dans l'eau.

Acétates d'uranium et de strontiane, d'uranium et de chaux. — Ces deux acétates sont très solubles dans l'eau.

Acétate d'uranium et de zinc. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(ZnO,C^4H^3O^3)$,3HO. — Ce sel se présente en cristaux d'un jaune clair; ces cristaux perdent leur eau de cristallisation à 250°, et se décomposent à une température plus élevée.

Acétate d'uranium et de plomb. $(U^2O^3,C^4H^3O^3),(PbO,C^4H^3O^3)$,6HO. — Cet acétate diffère par sa constitution des sels précédents.

Il ne contient plus, en effet, qu'un seul équivalent d'acétate d'uranium pour 1 équivalent d'acétate de plomb. Ses cristaux ont la forme d'aiguilles. Ils sont légèrement jaunâtres, et perdent leur eau de cristallisation à 275° environ.

Acétate d'uranium et d'argent. $(U^2O^3C^4H^3O^3)^2,(AgO,C^4H^3O^3)$,2HO. — Ce sel cristallise comme l'acétate double d'uranium et de potasse. Il est d'une couleur verdâtre. On peut le chauffer à 100° sans qu'il abandonne son eau de cristallisation. Si l'on élève la température à 275°, il se colore en brun. L'eau froide le dissout assez bien, et l'eau chaude le décompose.

Acétate d'argent. $AgO,C^4H^3O^3$. — L'acétate d'argent cristallise en lames minces et flexibles, qui sont à peine solubles dans l'eau.

On le prépare en versant de l'acétate de soude dans de l'azotate d'argent.

Acétate de protoxyde de mercure. — Ce sel cristallise en lames micacées. Il est anhydre et peu soluble dans l'eau. La chaleur le décompose en mercure métallique, en gaz acide carbonique, et en acide acétique.

On le prépare en précipitant de l'azotate de mercure par un acétate soluble.

Acétate de peroxyde de mercure. $HgO,C^4H^3O^3$. — Cet acétate cristallise en lames micacées et brillantes. Ces lames sont solubles dans l'eau, à chaud et à froid. L'alcool et l'éther les décomposent, en régénérant l'oxyde de mercure.

On les prépare en faisant dissoudre de l'oxyde rouge de mercure dans de l'acide acétique, et en évaporant convenablement cette liqueur.

Acétate de mercure et d'ammoniaque. $HgO,C^4H^3O^3,AzH^3,2HO$. — Ce sel double cristallise en tables rhomboïdales. Il est très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Une chaleur de 100° lui fait perdre 31 pour 100 de son poids, et le transforme en une poudre jaune qui a pour formule :



$$(HgO)^4,C^4H^3O^3,AzH^3,HO.$$

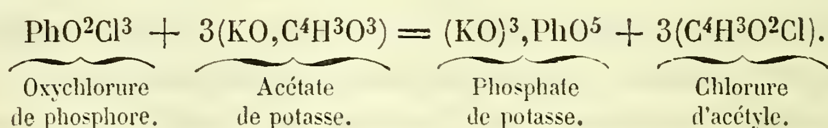
On le prépare en agitant l'oxyde de mercure récemment précipité avec une dissolution d'acétate d'ammoniaque.

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACÉTATE DE POTASSE.

CHLORURE D'ACÉTYLE. $C^4H^3ClO^2$.

C^4	300,00	30,59
H^3	37,50	3,82
Cl	443,20	45,19
O^2	200,00	20,40
	980,70	100,00

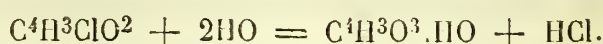
Lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse fondu, il se produit du phosphate de potasse et un corps particulier nommé *chlorure d'acétyle :*



$$\underbrace{PhO^2Cl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de potasse.}} = \underbrace{(KO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de potasse.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

Ce corps est liquide, incolore, très mobile, d'une odeur insupportable. Il répand des vapeurs blanches quand on le met en contact avec l'air humide. Sa densité, prise à + 11°, est de 1,125. Il bout à 55° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,72.

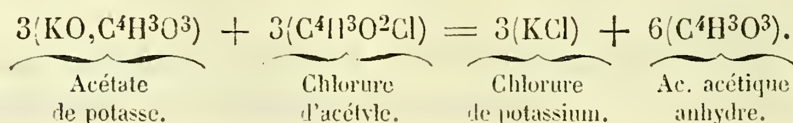
Le chlorure d'acétyle, versé dans l'eau, se transforme en acide chlorhydrique et en acide acétique :



$$C^4H^3ClO^2 + 2HO = C^4H^3O^3,HO + HCl.$$

Si on laisse tomber quelques gouttes d'eau sur le chlorure d'acétyle, la décomposition est si rapide, qu'il en résulte une explosion.

L'acétate de potasse, traité par le chlorure d'acétyle, donne de l'acide acétique anhydre :



$$\underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{3(KCl)}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{6(C^4H^3O^3)}_{\text{Ac. acétique anhydre.}}.$$

L'ammoniaque et l'aniline forment des amides particulières en réagissant sur le chlorure d'acétyle.

Le sulfure de plomb et le chlorure d'acétyle se décomposent mutuellement, et donnent naissance à un liquide incolore, d'une odeur désagréable, qui paraît être le *sulfure d'acétyle.*

L'appareil dans lequel on prépare le chlorure d'acétyle se compose d'une cornue tubulée, munie d'un récipient convenablement disposé pour être refroidi. Un entonnoir, dont le bec effilé est adapté à la tubulure, permet de faire arriver goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse que l'on a introduit dans la cornue. Le mélange s'échauffe assez pour que, sans intervention de chaleur extérieure, le chlorure d'acétyle passe dans le récipient.

On rectifie ce corps sur de nouvel acétate de potasse, puis on le distille une dernière fois, en recueillant seulement les parties qui bouillent à 55°, point d'ébullition du chlorure d'acétyle pur.

(M. GERHARDT.)

ACÉTAMIDE. $C^4H^5AzO^2$.

C^4	300,00	40,67
H^5	62,50	8,47
Az	175,00	23,72
O^2	200,00	27,14
	737,50	100,00

L'acétamide se produit par l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétique. Elle est solide, déliquescente, cristalline; elle fond à 78°, et bout à 221°. Sa saveur est fraîche et sucrée.

Soumise à l'action de l'acide phosphorique anhydre, l'acétamide donne de l'*acétonitrile* identique avec le *cyanhydrate de méthylène* (éther cyanhydrique de l'esprit de bois) : $C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.

L'acétamide, par l'action du potassium, donne de la potasse, de l'hydrogène libre, un carbure d'hydrogène gazeux, et du cyanure de potassium. (MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE ACÉTIQUE.

ACIDE CHLORACÉTIQUE. $C^4H^2ClO^3,HO$.

C^4	300,00	25,40
H^2	25,00	2,11
Cl	443,20	37,53
O^3	300,00	25,40
HO	112,50	9,56
	1180,70	100,00

Cet acide est liquide, incolore, moins fluide que l'acide acétique, dont il possède l'odeur. Il décompose les carbonates avec effervescence, et ne précipite pas l'azotate d'argent.

Pour obtenir l'acide chloracétique, on fait agir, à l'abri de la radiation solaire, du chlore desséché sur de l'acide acétique étendu de la moitié de son volume d'eau. L'action est très lente, même en la favorisant par une élévation de température de 100°. Lorsqu'elle paraît épuisée, on fait passer un courant d'acide carbonique sec dans la liqueur, en maintenant toujours la température à 100°, de manière à expulser l'excès de chlore. (M. Leblanc.)

CHLORACÉTATES.

Chloracétate de potasse. — Ce sel est déliquescent et soluble dans l'eau.

Chloracétate d'argent. $AgO,C^4H^2ClO^3$. — Le chloracétate d'argent cristallise en écailles brillantes. Ce sel est très altérable à la lumière et soluble dans l'eau ; lorsqu'on le calcine, il laisse un résidu de chlorure d'argent.

ACIDE TRICHLORACÉTIQUE. $C^4Cl^3O^3,HO$.

C^4	300,00	14,69
Cl^3	1329,60	65,10
O^3	300,00	14,69
HO	112,50	5,52
	2042,10	100,00

Cet acide, découvert par M. Dumas, s'obtient en exposant à la radiation solaire de grands flacons bouchés à l'émeri, dans lesquels on a introduit 9 décigrammes d'acide acétique cristallisable pour chaque litre

de chlore. En négligeant les produits secondaires qui prennent naissance dans cette réaction, la formation de l'acide trichloracétique pur est représentée par la formule suivante :



$$C^4H^3O^3,HO + Cl^6 = C^4Cl^3O^3,HO + 3HCl.$$

L'acide trichloracétique se dépose contre les parois du flacon sous la forme de flocons blancs. La réaction n'est pas aussi simple que le représente la formule précédente : il se forme, en même temps que l'acide trichloracétique, de l'acide chloroxicarbonique, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et une liqueur éthérée contenant du chlore.

On reprend les cristaux par l'eau et l'on fait cristalliser la liqueur ; l'acide oxalique se dépose le premier, tandis que l'acide trichloracétique reste dans les eaux mères.

L'acide trichloracétique se produit aussi :

1° Par l'action de l'eau sur l'aldéhyde perchloré;

2° Par l'action simultanée du chlore et de l'eau sur le protochlorure de carbone ;

3° Par la décomposition des éthers éthyliques perchlorés, sous l'influence de l'eau et des alcalis ;

4° Par l'oxydation du chloral. Si l'on agit sur du chloral liquide, on détermine l'oxydation au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique ; si l'on opère sur du chloral solide, on se sert simplement d'acide azotique concentré.

Le chloral est placé dans une cornue avec l'acide azotique fumant ; le mélange s'échauffe d'abord et dégage de grandes quantités de vapeurs rutilantes, mais bientôt l'action se ralentit et devient assez faible pour nécessiter l'emploi de la chaleur. On chauffe alors, et l'excès d'acide azotique distille. Lorsque cet excès d'acide est éliminé, on reprend le résidu par l'eau, et l'on fait cristalliser la dissolution dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

L'acide trichloracétique obtenu par cette méthode cristallise en rhomboèdres incolores, dont la densité est égale à 1,617. Ces cristaux sont très déliquescents ; ils ont une odeur faible ; leur saveur est âcre et acide ; ils blanchissent la langue à la manière de l'eau oxygénée. Ils fondent à 46°, et se volatilisent sans décomposition à 200°. La densité de leur vapeur est représentée par le nombre 5,3.

L'acide trichloracétique, chauffé dans un tube de verre avec de l'acide sulfurique, dégage de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone ; mais la plus grande partie de l'acide trichloracétique échappe à cette décomposition et vient cristalliser en octaèdres réguliers sur les parois froides du tube.

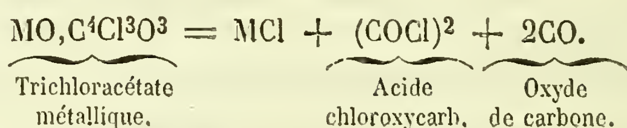
Le potassium peut, comme nous l'avons dit, transformer l'acide trichloracétique en acide acétique.

Quand on fait bouillir l'acide trichloracétique avec un excès d'ammoniaque, il se convertit en chloroforme et en carbonate d'ammoniaque.

TRICHLORACÉTATES.

L'acide trichloracétique a la même capacité de saturation que l'acide acétique ; tous les trichloracétates sont solubles dans l'eau.

Les trichloracétates métalliques, soumis à l'action de la chaleur, dégagent de l'acide chloroxycarbonique, de l'oxyde de carbone, et laissent pour résidu un chlorure métallique. Cette décomposition peut être représentée par la formule suivante :



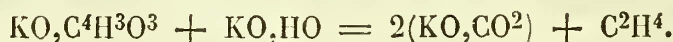
$$\underbrace{MO,C^4Cl^3O^3}_{\text{Trichloracétate métallique.}} = MCl + \underbrace{(COCl)^2}_{\text{Acide chloroxycarb.}} + \underbrace{2CO.}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

Trichloracétate de potasse. $KO,C^4Cl^3O^3$. — Ce sel cristallise en fibres soyeuses. Il n'est pas déliquescent ; lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de potasse en excès, il se décompose en chloroforme et en carbonate de potasse :



$$KO,C^4Cl^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2HCl^3.$$

On a rapproché cette décomposition de celle qu'éprouve, sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'acétate de potasse, qui donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène protocarboné, C^2H^4 :



$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4.$$

On prépare le trichloracétate de potasse en neutralisant l'acide trichloracétique par du carbonate de potasse, et en laissant évaporer spontanément la liqueur.

Trichloracétate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4Cl^3O^3,4HO$. — Ce sel est très soluble dans l'eau. Il cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux sont fusibles à 80°, et décomposables à 110° ou 115° en oxyde de carbone, gaz acide chloroxycarbonique, chloroforme et chlorhydrate d'ammoniaque.

Ils se transforment, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, en *trichloracétonitrile* (*cyanure de trichlorométyle*).

Les *trichloracétates de baryte* et *de chaux* sont très solubles dans l'eau.

Trichloracétate d'argent. $AgO,C^4Cl^3O^3$. — Le trichloracétate d'argent se présente sous la forme de cristaux grenus. Ces cristaux sont très altérables à la lumière, et peu solubles dans l'eau. Lorsqu'on les chauffe sur

une feuille de papier, ils fusent brusquement, répandent des vapeurs qui possèdent l'odeur de l'acide trichloracétique, et laissent un résidu de chlorure d'argent.

On prépare le trichloracétate d'argent en faisant dissoudre l'oxyde d'argent humide dans l'acide trichloracétique, et en exposant cette dissolution dans le vide, à l'abri de la lumière.

ACÉTAMIDE TRICHLORÉE (CHLORACÉTAMIDE). $C^4Cl^3H^2AzO^2$.

C^4	300,00	14,78
Cl^3	1329,60	65,51
H^2	25,00	1,23
Az	175,00	8,62
O^2	200,00	9,86
	2029,60	100,00

L'acétamide trichlorée a été découverte par M. Cloëz. Cette amide cristallise sous la forme de prismes droits à base rectangulaire, dont les quatre arêtes verticales sont tronquées, et donnent ainsi un prisme à six faces, dont les angles sont de 120°. Les bases sont remplacées par un biseau à facettes striées.

Ces cristaux se clivent facilement, sont fusibles à 135°, et distillent sans altération.

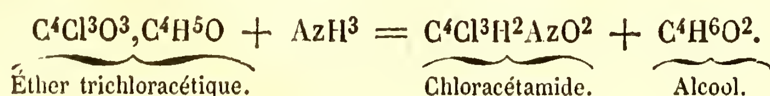
Ils ont une odeur aromatique assez agréable, et une saveur sucrée très prononcée.

L'acide phosphorique transforme la chloracétamide en *acétonitrile trichloré* : C^4Cl^3Az.

Lorsqu'on fait bouillir la chloracétamide avec la potasse, on obtient un dégagement d'ammoniaque ; ce dégagement ne se produit pas quand on chauffe un mélange de chloracétamide et de chaux vive en poudre.

L'ammoniaque dissout lentement la chloracétamide, et laisse ensuite déposer des prismes de trichloracétate d'ammoniaque.

On obtient la chloracétamide : 1° En mettant en contact pendant quelques minutes l'éther trichloracétique avec une dissolution d'ammoniaque :



$$\underbrace{C^4Cl^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther trichloracétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Chloracétamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

2° Par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'aldéhyde perchloré :



$$C^4Cl^4O^2 + 2AzH^3 = C^4Cl^3O^2AzH^2 + AzH^3,HCl.$$

Tous les éthers perchlorés, formant parmi les produits de leur décomposition ignée de l'aldéhyde perchloré, donnent de la trichloracétamide par l'action de l'ammoniaque sur ces produits. Tels sont l'éther perchloré, l'éther acétique perchloré, l'éther succinique perchloré, l'éther chloroformique, etc., etc.

Sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, la trichloracétamide perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en *acétonitrile trichloré* : C^4Cl^3Az.

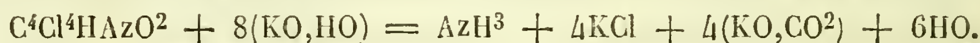
QUADRICHLORACÉTAMIDE (ACIDE CHLORACÉTAMIQUE). $C^4Cl^4HAzO^2$.

C^4	300,00	12,19
Cl^4	1772,80	72,05
H	12,50	0,50
Az	175,00	7,11
O^2	200,00	8,15
	2460,30	100,00

Ce corps cristallise sous la forme d'aiguilles prismatiques. Ces aiguilles sont incolores, inodores, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, dans l'esprit de bois et très solubles dans l'éther.

La quadrichloracétamide se dissout aussi à froid dans la potasse et dans l'ammoniaque, et forme avec ces deux alcalis des composés cristallisables.

Si l'on fait bouillir une dissolution de potasse dans laquelle on a ajouté de la quadrichloracétamide, il ne se produit aucune combinaison, et l'on n'obtient qu'un dégagement d'ammoniaque, du chlorure de potassium et du carbonate de potasse :



$$C^4Cl^4HAzO^2 + 8(KO,HO) = AzH^3 + 4KCl + 4(KO,CO^2) + 6HO.$$

Lorsqu'on évapore dans le vide une dissolution ammoniacale de quadrichloracétamide, on obtient une masse amorphe, déliquescente, qui se transforme bientôt en paillettes brillantes.

La dissolution de ces paillettes est neutre et ne forme aucun précipité dans les sels de plomb ou d'argent.

On prépare la quadrichloracétamide en exposant à l'action du chlore de la trichloracétamide humectée d'eau. (M. CLOEZ.)

ACIDE SULFACÉTIQUE. $C^4H^2O^2,(SO^3)^2,2HO$.

C^4	300,00	17,14
H^2	25,00	1,42
O^2	200,00	11,42
$(SO^3)^2$	1000,00	57,14
HO	225,00	12,88
	1750,00	100,00

L'acide sulfacétique cristallise en aiguilles soyeuses. Ces aiguilles sont déliquescentes et très solubles dans l'eau. Elles fondent à 62° et se prennent en masse par le refroidissement ; si l'on élève la température jusqu'à 160°, l'acide sulfacétique commence à se décomposer en répandant une odeur d'acide tartrique grillé ; mais la décomposition n'est complète qu'à 200°.

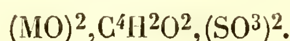
La dissolution aqueuse de l'acide sulfacétique est très acide. Lorsqu'elle est très étendue, elle ne produit aucun précipité dans les sels de chaux, de fer, d'argent et de mercure. Si elle est concentrée, elle forme un précipité cristallin dans les sels de baryte ; ce précipité se dépose au bout de quelque temps.

La préparation de l'acide sulfacétique est délicate, et demande du soin. On ajoute par petites portions 1 partie d'acide sulfurique anhydre dans 4 ou 5 parties d'acide acétique concentré. Lorsque le mélange est bien homogène, on le porte lentement à 70°, et on le maintient pendant quelques jours à cette température. Ensuite on l'étend d'eau et on le sature par du carbonate de plomb. La liqueur, filtrée et convenablement évaporée, dépose du sulfacétate de plomb. Ce sel, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide sulfacétique.

(M. MELSENS.)

SULFACÉTATES.

L'acide sulfacétique est bibasique ; les sulfacétates ont pour formule générale :



$$(MO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2.$$

Sulfacétate de potasse. $(KO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,2HO$. — Le sulfacétate de potasse peut cristalliser. Il se dissout facilement dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur.

Sulfacétate de baryte. $(BaO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,3HO$. — Ce sel se dépose de sa dissolution sous la forme de petits cristaux opaques, qui adhèrent fortement aux parois du vase. Ces cristaux ne se dissolvent dans l'eau qu'avec difficulté. On les rend anhydres en les chauffant à 250°.

Sulfacétate de plomb. $(PbO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2$. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes : tantôt il présente l'aspect d'aiguilles prismatiques très courtes, qui partent d'un centre commun ; tantôt il forme des mamelons opaques qui perdent leur eau à 120°.

Sulfacétate d'argent. $(AgO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2$. — Le sulfacétate d'argent cristallise en prismes transparents, allongés, aplatis et terminés par des biseaux. Ce sel est soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide sulfacétique par de l'oxyde d'argent ; la liqueur, évaporée à une douce chaleur, dépose de beaux cristaux de sulfacétate d'argent.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool qui tient en suspension du sulfacétate d'argent, il se forme du chlorure d'argent et un liquide particulier dont la composition est encore inconnue. Ce liquide est acide et soluble dans l'eau. Il décompose à froid les carbonates, et ne forme aucun précipité dans les dissolutions d'azotate d'argent et de chlorure de baryum.

En le saturant par de l'oxyde d'argent, on produit un sel qui est soluble dans l'alcool absolu. Ce sel cristallise en paillettes nacrées ; sa composition n'a pas été déterminée.

ACÉTONE. $C^6H^6O^2$.

C^6	450,00	62,06
H^6	75,00	10,34
O^2	200,00	27,60
	725,00	100,00

Ce corps a été nommé pendant longtemps *esprit pyro-acétique.*

Propriétés.

L'acétone pure est limpide, incolore, d'une odeur particulière, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est de 0,792. Elle bout à 56° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,022 (Dumas). Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. En ajoutant dans sa dissolution aqueuse de la potasse caustique ou du chlorure de calcium, on la voit surnager l'eau aussitôt, et former à la surface une couche éthérée. L'acétone est très combustible et brûle avec une flamme éclatante.

L'action du chlore sur l'esprit de bois donne trois produits que l'on

peut considérer comme de l'acétone, $C^6H^6O^2$, dont 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un nombre correspondant de molécules de chlore :

Acétone bichlorée.	$C^6H^4Cl^2O^2$;
Acétone trichlorée.	$C^6H^3Cl^3O^2$;
Acétone quadrichlorée. . . .	$C^6H^2Cl^4O^2$.

(M. Bouis.)

L'acétone, traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, se convertit en *acétone quintichlorée* : $C^6HCl^5O^2$.

Sous la double influence du chlore et de la radiation solaire, l'acide citrique se change en *acétone perchlorée* : $C^6Cl^6O^2$. (M. Staedeler.)

En faisant réagir le brôme sur le citraconate de potasse, on obtient un composé liquide qui a pour formule : $C^4H^3Br^3O^2$ (*acétone tribromée*). (M. Cahours.)

Dans l'action du phosphore sur l'acétone, il se produit trois acides nouveaux contenant du phosphore : l'*acide phosphacétique*, l'*acide acéphosique*, et l'*acide acéphogénique*. (M. Zeise.)

L'acétone, traitée à chaud par l'acide azotique concentré, donne un liquide huileux, nommé *aldéhyde mésitique* : $C^6H^4O^3$.

Ce composé absorbe rapidement le gaz ammoniac et se transforme en une substance cristalline, l'*ammonialdéhyde mésitique*.

Il se produit, en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'acétone, un corps particulier que l'on a désigné sous le nom d'*azotite d'oxyde de ptéléyle*. (M. Kane.)

Lorsqu'on soumet l'acétone à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide cyanhydrique, on obtient un acide nouveau qui a été nommé *acide acétonique* : $C^8H^7O^5,HO$.

L'acide acétonique forme des cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à une douce chaleur. Les acétonates cristallisent facilement ; le sel de baryte a pour formule : $BaO,C^8H^7O^5$.

(M. Staedeler.)

Il résulte d'un travail intéressant publié par M. Kane, que l'acétone pourrait être considérée comme une espèce d'alcool, et dériverait d'un carbure d'hydrogène C^6H^4, qu'il a nommé *mésitilène*.

Dans cette hypothèse, l'acétone et ses principaux dérivés devraient recevoir les dénominations suivantes :

$C^6H^6O^2$	Alcool mésitique (acétone).
C^6H^5O.	Éther mésitique.
C^6H^5Cl.	Éther chlorhydrique mésitique.
C^6H^5I	Éther iodhydrique mésitique.
$C^6H^5O,(SO^3)^2,HO$	Bisulfate mésitique.
C^6H^5O,SO^3,HO.	Sulfate mésitique, etc., etc.

Nous devons dire toutefois que l'acétone paraît, dans quelques réactions, s'éloigner des alcools. Ainsi les dérivés de l'alcool reproduisent facilement l'alcool ou l'éther, tandis que les dérivés de l'acétone ne régénèrent jamais l'acétone (Liebig). On sait de plus que tous les alcools donnent, sous l'influence de la potasse hydratée, les acides qui leur correspondent (acide acétique, formique, valérianique, etc.). L'acétone, soumise à la même épreuve, ne produit pas d'acide correspondant. (Dumas et Stas.)

M. Kane a obtenu le mésitilène C^6H^4 par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétone ; ce carbure d'hydrogène est liquide, oléagineux, incolore ; son odeur est alliacée ; il est plus léger que l'eau ; son point d'ébullition est à 135°. L'action du chlore sur le mésitilène avait donné à M. Kane le composé C^6H^3Cl, *chloromésitilène.*

M. Cahours a été amené, par l'étude de la densité de vapeur du mésitilène, à doubler cette formule. Ce chimiste a obtenu le composé bromé et le composé azoté correspondant au chloromésitilène. Enfin M. Hoffmann, dans un travail récent, a étudié les réactions que présente le mésitilène sous l'influence des principaux réactifs, et a prouvé qu'il fallait tripler l'équivalent du mésitilène admis par M. Kane. Si l'on réunit en un tableau les composés nouveaux qu'il a produits et ceux qu'avaient obtenus MM. Cahours et Kane, on a la série suivante :

Mésitilène.	$C^{18}H^{12}$. (Kane.)
Trichloromésitilène	$C^{18}H^9Cl^3$. (Kane.)
Tribromomésitilène	$C^{18}H^9Br^3$. (Cahours.)
Binitromésitilène	$C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$. (Hoffmann.)
Trinitromésitilène.	$C^{18}H^9(AzO^4)^3$. (Cahours.)
Acide sulfomésitilique.	$C^{18}H^{12}(SO^3)^2$. (Hoffmann.)

M. Maule a vérifié l'équivalent admis par M. Hoffmann, en produisant les alcalis dérivés des composés azotés du mésitilène.

Le potassium attaque vivement l'acétone en donnant naissance à des composés dont la nature est encore peu connue.

La chaux vive paraît former avec l'acétone une combinaison particulière.

L'hypochlorite de chaux décompose l'acétone et la change en chloroforme.

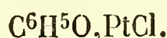
Le gaz ammoniac réagit sur l'acétone et la convertit en un alcali nouveau, l'*acétonine.*

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acétone donne un corps sulfuré nommé *thaccétone*, qui se dédouble par la distillation en quatre produits, l'*accétine*, la *mélathine*, la *thérytine* et l'*élathine*. (M. Zeise.)

Un mélange d'acétone, d'ammoniaque et de sulfure de carbone, dépose des cristaux jaunes de *sulfhydrate de carbacétine*. (M. Hlasiwetz.)

L'acide chromique transforme l'acétone en acide acétique. (MM. Dumas et Stas.)

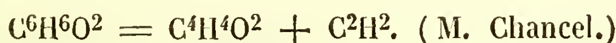
Lorsqu'on fait chauffer de l'acétone avec du bichlorure de platine, il se fait une réaction assez complexe. Parmi les différents corps qui prennent naissance, on peut isoler un composé représenté par la formule suivante :



$$C^6H^5O,PtCl.$$

C'est, comme on le voit, une combinaison d'éther mésitique et de protochlorure de platine. (M. Zeise.)

L'acétone $C^6H^6O^2$ présente une certaine tendance à se dédoubler en aldéhyde et en hydrogène bicarboné :

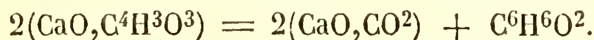


$$C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2 + C^2H^2. \text{ (M. Chancel.)}$$

Préparation.

L'acétone se produit dans la distillation des acétates, ou lorsqu'on chauffe du sucre, de la gomme, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, etc., en présence de la chaux. L'acétone se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation de l'acétate de chaux, qui se dédouble alors en acétone et en carbonate de chaux :



$$2(CaO,C^4H^3O^3) = 2(CaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

Il se produit, en outre, dans la distillation de l'acétate de chaux, une huile insoluble dans l'eau, que l'on a nommée *dumasine*, et qui a pour formule : $C^{20}H^{16}O^2$.(M. Kane.)

On prépare encore l'acétone en distillant dans une cornue de fer, ou dans une bouteille à mercure, un mélange formé de 2 kilogrammes d'acétate de plomb et de 1 kilogramme de chaux pulvérisée. Le produit de la distillation, rectifié à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium, puis distillé une dernière fois au bain-marie, donne de l'acétone pure.

CACODYLE ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient un liquide fétide, spontanément inflammable, que l'on connaît depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*. Ce corps a été examiné dans ces dernières années par M. Bunsen, qui lui a donné le nom d'*oxyde de cacodyle*.

Les difficultés innombrables que M. Bunsen a surmontées dans ses recherches, et la netteté des résultats qu'il a obtenus, font considérer le travail de ce chimiste comme un des plus importants qui aient été publiés depuis longtemps. M. Bunsen a démontré que la liqueur de Cadet se comporte dans toutes ses réactions comme une base formée par la combinaison d'un équivalent d'oxygène avec un radical composé qu'il a nommé *cacodyle*, et qui a pour formule C^4H^6As. Cette théorie s'est trouvée confirmée par l'existence de ce radical que M. Bunsen est parvenu à isoler, et qui paraît se comporter dans ses réactions comme un métal. Le cyanogène de Gay-Lussac et le cacodyle de M. Bunsen sont les premiers radicaux composés qui aient été isolés. Pour donner, du reste, une idée de l'importance des recherches de M. Bunsen, il suffit d'indiquer les formules des principaux composés qu'a obtenus cet habile chimiste :

Cacodyle	C^4H^6As.
Protoxyde de cacodyle.	C^4H^6AsO.
Bi-oxyde de cacodyle	$C^4H^6AsO^2$.
Acide cacodylique.	$C^4H^6AsO^3$.
Sulfate d'oxyde de cacodyle. . . .	C^4H^6AsO,SO^3.
Azotate d'oxyde de cacodyle. . . .	C^4H^6AsO,AzO^5.
Cacodylates	$MO,C^4H^6AsO^3$.
Sulfures de cacodyle.	$C^4H^6As \begin{cases} S. \\ S^2. \\ S^3. \end{cases}$
Sulfure de plomb et de cacodyle. .	$C^4H^6AsS^3,PbS$.
Sulfure d'argent et de cacodyle . .	$C^4H^6AsS^3,AgS$.
Sulfure d'or et de cacodyle	$C^4H^6AsS^3,Au^2S$.
Sulfure d'antimoine et de cacodyle.	$3(C^4H^6AsS^3),Sb^2S^3$.
Séléniure de cacodyle	C^4H^6AsSe.
Tellurure id.	C^4H^6AsTe.
Sulfure de cuivre et de cacodyle. .	C^4H^6AsS,CuS.
Sulfure de bismuth et de cacodyle.	$3(C^4H^6AsS^3),Bi^2S^3$.
Chlorures de cacodyle.	$C^4H^6As \begin{cases} Cl. \\ Cl^3. \end{cases}$
Bromure id.	C^4H^6AsBr.
Iodure id.	C^4H^6AsI.

Fluorure	id.	C^4H^6AsFl.
Cyanure	id.	$C^4H^6AsC^2Az$.
Oxychlorure de cacodyle		$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsCl)$.
Oxybromure de cacodyle		$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsBr)$.
Oxy-iodure de cacodyle......		$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsI)$.

Nous examinerons les principales combinaisons du cacodyle en suivant les indications de M. Bunsen, qui sont résumées d'une manière remarquable dans l'ouvrage de M. Gerhardt.

OXYDE DE CACODYLE (LIQUEUR FUMANTE DE CADET). C^4H^6AsO.

C^4.........	300,00	21,23
H^6.........	75,00	5,30
As.........	937,50	66,37
O.........	100,00	7,10
	1412,50	100,00

L'oxyde de cacodyle pur est un liquide éthéré, limpide, incolore, d'un pouvoir réfringent très considérable, d'une odeur pénétrante. Il ne fume pas à l'air et s'oxyde très difficilement. Il bout à 120°. Ses vapeurs forment avec l'air un mélange détonant. C'est un poison énergique.

L'oxyde de cacodyle produit avec les hydracides des composés binaires.

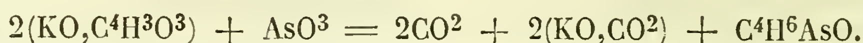
Il précipite les sels d'argent et de mercure en blanc, les sels de platine en brun rougeâtre.

Il forme avec le cyanure de mercure un composé brun, qui ressemble au paracyanogène. Ce composé a une odeur de morilles desséchées.

L'oxyde de cacodyle se produit quand on expose le cacodyle à l'air, et lorsqu'on soumet l'acide cacodylique à des influences désoxydantes. Pour obtenir l'oxyde de cacodyle, on distille un mélange formé de 500 grammes d'acétate de potasse et 500 grammes d'acide arsénieux. Le mélange est introduit dans une cornue de verre placée sur un bain de sable. La cornue communique avec une série de flacons de Wolf, entourés de glace, dans lesquels viennent se condenser les produits volatils.

Le liquide que l'on obtient se partage en deux couches; on soutire la couche inférieure, qui contient l'oxyde de cacodyle; on l'agite avec de l'eau pour la laver, puis on la distille avec de l'eau dans une atmosphère privée d'air. Le produit est ensuite rectifié sur de la baryte ou de la chaux

caustique. Les proportions indiquées précédemment donnent environ 150 grammes d'oxyde de cacodyle brut. La réaction de l'acide arsénieux sur l'acétate de potasse peut être représentée par la formule suivante :



$$2(KO,C^4H^3O^3) + AsO^3 = 2CO^2 + 2(KO,CO^2) + C^4H^6AsO.$$

Mais cette réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule, et l'oxyde de cacodyle, obtenu par cette méthode, n'est pas pur. Il contient du cacodyle qui modifie ses propriétés : ainsi, il est spontanément inflammable à l'air, et brûle avec une flamme blanche. Son point d'ébullition s'est élevé à 150° ; il peut réduire un certain nombre de composés oxygénés, en passant lui-même à l'état d'acide cacodylique : l'indigo bleu, par exemple, dans cette circonstance, passe à l'état d'indigo blanc ; et les sels de mercure, d'argent et d'or, sont réduits à l'état métallique.

C'est au mélange obtenu dans l'opération précédente qu'on a donné le nom de *liqueur de Cadet*. Pour préparer l'oxyde de cacodyle pur, on fait arriver de l'air dans la liqueur de Cadet, assez lentement pour éviter l'inflammation.

On obtient ainsi une masse liquide, chargée de cristaux d'acide cacodylique. On dissout cette masse dans l'eau et l'on distille la dissolution. Il passe d'abord à la distillation de l'eau ayant une odeur de cacodyle, puis, à 120° environ, une huile peu soluble dans l'eau. C'est l'oxyde de cacodyle. On dessèche l'oxyde de cacodyle sur de la baryte caustique, puis on le rectifie par une seconde distillation, à l'abri du contact de l'air.

Bi-oxyde de cacodyle. $C^4H^6AsO^2$. — Le bi-oxyde de cacodyle est la liqueur visqueuse qui se forme lorsqu'on fait passer lentement de l'air dans le cacodyle. Comme il se produit presque toujours dans cette réaction de l'acide cacodylique, on purifie le bi-oxyde de cacodyle en le distillant avec de l'eau. L'oxyde seul distille, et l'acide cacodylique reste dans la cornue.

ACIDE CACODYLIQUE. $C^4H^6AsO^3,HO$.

C^4	300,00	17,39
H^6	75,00	4,34
As	937,50	54,34
O^3	300,00	17,39
HO	112,50	6,54
	1725,00	100,00

L'acide cacodylique cristallise en prismes obliques équilatéraux, à angles obliques et à faces terminales inégales. Il supporte une température de 200° sans se décomposer. Il est inaltérable à l'air sec, mais l'air humide le décompose. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet acide est inodore et paraît sans action sur l'économie animale. L'acide phosphoreux, le protochlorure d'étain, le zinc métallique, le ramènent à l'état d'oxyde de cacodyle. On doit le considérer comme un acide faible. Il ne décompose, en effet, les carbonates qu'avec lenteur. Tous les cacodylates finissent par se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on met l'acide cacodylique en présence des hydracides, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfhydrique, il forme des composés binaires, l'oxygène est remplacé par du chlore, du soufre, etc.; on obtient ainsi les composés suivants :



$$C^4H^6AsCl^3, C^4H^6AsS^3, \text{ etc.}$$

On obtient l'acide cacodylique en soumettant l'oxyde de cacodyle à des influences oxydantes. Il se prépare facilement en traitant l'oxyde de cacodyle par du bioxyde de mercure.

Cette opération exige un certain soin, parce que la masse s'échauffe beaucoup, et qu'une partie de l'oxyde, dont les vapeurs sont dangereuses à respirer, peut se volatiliser.

On évite cet inconvénient en mettant les deux corps sous une couche d'eau, et en refroidissant le vase dans lequel on opère.

L'oxydation marche très rapidement. Dès que le liquide s'est éclairci, on enlève le mercure réduit, et pour détruire le cacodylate de mercure qui a pu se former, on ajoute un peu d'oxyde de cacodyle dans la liqueur.

On s'arrête aussitôt que la liqueur a pris une faible odeur d'oxyde de cacodyle, et que l'ébullition ne sépare plus de mercure métallique. Alors on évapore et l'on reprend le résidu par l'alcool.

La dissolution alcoolique, convenablement concentrée, laisse bientôt cristalliser l'acide cacodylique.

CACODYLATES.

L'acide cacodylique, en se combinant avec les bases, forme des sels d'une apparence gommeuse, et rarement cristallisables.

Ils sont moins facilement décomposables par la chaleur que l'acide cacodylique, et laissent comme produits de cette décomposition des carbonates ou des arséniates de la base, qui était unie à l'acide cacodylique.

Cacodylate de potasse. — Ce sel est déliquescent. On le prépare directement en neutralisant l'acide cacodylique par la potasse.

Cacodylate de soude. — Ce sel est moins déliquescent que le précédent. On le prépare par la même méthode.

Le *cacodylate d'ammoniaque* n'a pas encore été obtenu.

Cacodylate de fer. — On produit ce sel en faisant dissoudre du peroxyde de fer dans de l'acide cacodylique. La liqueur prend une teinte brune. Elle se décompose dès qu'on cherche à la concentrer.

Cacodylate de cuivre. — Ce sel est bleu ; il a l'apparence d'une gomme. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, elle laisse déposer du cuivre métallique dans un tel état de ténuité, qu'il traverse les filtres de papier sur lesquels on essaie de le retenir.

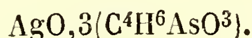
Cacodylate de mercure. — Ce sel cristallise en aiguilles blanches et lanugineuses, qui jaunissent au contact de l'eau et perdent une partie du mercure qu'elles renferment. Lorsqu'on les chauffe, elles se décomposent en dégageant des vapeurs de mercure et des produits arsenicaux.

On prépare le cacodylate de mercure en traitant l'oxyde de mercure, récemment précipité, par une dissolution concentrée d'acide cacodylique.

Cacodylate d'argent. — Le cacodylate d'argent cristallise sous la forme d'aiguilles allongées, qui sont groupées autour d'un centre commun. Ces aiguilles ne possèdent aucune odeur, et peuvent subir une dessiccation à 100°, sans éprouver la moindre altération.

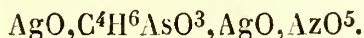
On prépare le cacodylate d'argent en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide cacodylique. On évapore la liqueur à sec, puis on reprend le résidu par l'alcool, et l'on fait cristalliser.

Lorsqu'on traite le carbonate d'argent par l'acide cacodylique, on obtient un sel qui a la formule suivante :



$$AgO,3(C^4H^6AsO^3).$$

Enfin un mélange de dissolutions alcooliques d'azotate d'argent et d'acide cacodylique laisse cristalliser du cacodylate d'argent. Ce sel ne tarde pas à se transformer, au sein même de la liqueur, en paillettes brillantes dont la composition correspond à la formule suivante :



$$AgO,C^4H^6AsO^3,AgO,AzO^5.$$

Ce composé est peu stable ; il noircit à la lumière, est assez soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool absolu.

Une température de 210° suffit pour le décomposer. Cette décomposition est toujours accompagnée d'une légère explosion.

PROTOCHLORURE DE CACODYLE. C^4H^6AsCl.

Lorsqu'on verse une dissolution étendue de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique faible d'oxyde de cacodyle, on obtient un composé blanc cristallin qui est une combinaison d'oxyde de cacodyle et de bichlorure de mercure : $C^4H^6AsO,2HgCl$. En distillant ce composé avec de l'acide chlorhydrique, il passe à la distillation un liquide qui est du chlorure de cacodyle à peu près pur.

On produit encore le chlorure de cacodyle en faisant agir le chlore en dissolution dans l'eau sur le cacodyle.

Pour purifier le chlorure de cacodyle que l'on obtient par ces deux méthodes, on le laisse quelque temps en contact avec du chlorure de calcium, puis avec de la magnésie, et on le rectifie dans un appareil rempli d'acide carbonique.

Le chlorure de cacodyle pur est liquide, très fluide, spontanément inflammable ; son odeur est fétide ; son point d'ébullition est à 100° environ. Il paraît excessivement vénéneux. La plus faible quantité attaque la membrane interne du nez et celle des yeux. Sa vapeur, mêlée à l'oxygène, détone lorsqu'on la chauffe. Il est insoluble dans l'eau et l'éther ; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Les acides concentrés, tels que les acides sulfurique et phosphorique, en dégagent l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique détermine l'inflammation du chlorure de cacodyle.

Il brûle dès qu'il se trouve en contact avec le chlore gazeux, et produit un abondant dépôt de charbon.

La potasse en dissolution alcoolique lui enlève son chlore, et le transforme en un liquide éthéré, ayant une odeur désagréable. Ce liquide est miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool.

La baryte et la chaux n'agissent pas à froid sur le chlorure de cacodyle.

Le fer, le zinc et l'étain le transforment en cacodyle, et passent eux-mêmes à l'état de chlorures métalliques.

Les dissolutions d'argent s'emparent de la totalité du chlore qu'il renferme, et mettent le cacodyle en liberté.

Le chlorure de cacodyle se combine avec les chlorures métalliques pour former des chlorures doubles.

Chlorure de cuivre et de cacodyle. $C^4H^6AsCl,CuCl$. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre blanche, au moment de sa formation, mais il se colore en vert dès qu'il est en contact avec l'air, et donne naissance à des composés arsenicaux très fétides.

La chaleur le décompose en chlorure de cuivre et en chlorure de cacodyle.

On le prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de cacodyle avec une dissolution chlorhydrique de protochlorure de cuivre.

Chloromercurate de cacodyle. $C^4H^6AsO,HgCl$. — Le chloromercurate de cacodyle est solide. Il cristallise en houppes soyeuses ou en petites tables rhomboïdales.

Il n'a aucune odeur ; cependant, la moindre parcelle de ce corps qui pénètre dans les voies respiratoires cause une sensation désagréable.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; sa saveur est nauséabonde et il est vénéneux.

Il se décompose par l'action de la chaleur, sans laisser de résidu.

Lorsqu'on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, on obtient du chlorure, du bromure, ou de l'iodure de mercure, et une petite quantité de chlorure de bromure ou d'iodure de cacodyle.

Quand on le distille avec de l'acide phosphoreux, celui-ci se transforme en acide phosphorique, et il se produit du chlorure de cacodyle et du protochlorure de mercure. Si l'acide phosphorique est en excès, la réduction du mercure devient complète.

L'étain, le mercure, et, en général, tous les corps qui peuvent réduire le chlorure de mercure, opèrent aussi la réduction du chloromercurate de cacodyle.

Les oxydes métalliques facilement réductibles cèdent au contraire leur oxygène au chloromercurate de cacodyle, qui se transforme en acide chlorhydrique et en acide cacodylique.

On obtient le chloromercurate de cacodyle en versant une dissolution

de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique de liqueur de Cadet.

Il se précipite aussitôt ; on l'exprime dans du papier ; puis, pour le séparer du protochlorure de mercure qu'il pourrait contenir, on le fait redissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser.

Chloroplatinate de cacodyle. — Ce sel est de couleur brune.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il subit une modification curieuse : la liqueur prend une teinte jaune, et laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'un corps nouveau, qui a été nommé *chlorure de cacoplatyle.*

On prépare le chloroplatinate de cacodyle en versant du chlorure de cacodyle dans une dissolution de bichlorure de platine.

Chlorure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsCl,2HO$. — Ce sel forme des aiguilles inodores, d'une saveur nauséabonde, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. L'ammoniaque le dissout en toutes proportions. Lorsqu'on évapore cette dissolution, elle laisse déposer des cristaux peu nets, qui ne sont plus solubles dans l'alcool.

Le chlorure de cacoplatyle cristallisé supporte une température de 164° sans se décomposer ; il perd seulement 4 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'il reprend quand on le fait bouillir avec de l'eau.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de cacoplatyle à une température supérieure à 164°, il devient brun, puis il brûle d'une manière continue en répandant des vapeurs arsenicales. Il laisse comme résidu de cette combustion de l'arséniure de platine.

L'acide chlorhydrique n'agit pas sur le chlorure de cacoplatyle.

L'acide sulfurique le colore en jaune.

L'iodure et le bromure de potassium donnent, lorsqu'on les verse dans la dissolution du chlorure de cacoplatyle, des précipités jaunes d'*iodure* ou de *bromure de cacoplatyle.*

Enfin, l'azotate d'argent précipite le chlore du chlorure de cacoplatyle, sans détruire la neutralité de la liqueur.

Bromure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsBr,2HO$. — Le bromure de cacoplatyle forme des aiguilles jaunes, inodores, d'une saveur arsenicale très désagréable, rougissant légèrement le tournesol.

On le prépare en versant du bromure de potassium dans une dissolution chaude de chlorure de cacoplatyle. Les aiguilles de bromure de cacoplatyle se déposent pendant le refroidissement de la liqueur.

Iodure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsI,2HO$. — Ce sel forme des paillettes jaunes qui ressemblent beaucoup aux paillettes d'iodure de plomb.

Elles sont fusibles à 260° environ, forment un liquide qui noircit si l'on élève davantage la température, et finit par brûler en répandant des vapeurs épaisses, qui ont l'odeur du cacodyle, et en laissant un résidu d'arséniure de platine.

On obtient l'iodure de cacoplatyle en mélangeant des dissolutions étendues et bouillantes d'iodure de potassium et de chlorure de cacoplatyle.

Sulfate de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsO,SO^3,2HO$. — Le sulfate de cacoplatyle se dépose de sa dissolution, sous la forme de petits grains blancs, cristallins, inodores, d'une saveur amère et astringente. Il ne s'altère pas au contact de l'air, et peut supporter une température de 160°, sans éprouver la moindre altération.

On le prépare en précipitant par le sulfate d'argent une dissolution bouillante de chlorure de cacoplatyle.

Sous-chlorure de cacodyle. — Il existe un sous-chlorure de cacodyle qui ressemble beaucoup au chlorure.

Ce corps est liquide ; son odeur est très nauséabonde ; il bout à 109°. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 5,46.

On le prépare en distillant la liqueur de Cadet avec de l'acide chlorhydrique.

Le produit de cette distillation est ensuite rectifié à l'abri du contact de l'air, sur un mélange de craie et d'eau, puis redistillé dans une atmosphère d'acide carbonique.

Bromure de cacodyle. — Le bromure de cacodyle ressemble beaucoup au chlorure. C'est un liquide jaune, qui ne fume pas à l'air.

Le bromure de cacodyle se décompose quand on le chauffe à 200° ou 300° dans une cloche courbe placée sur le mercure. Le cacodyle est mis en liberté et le brôme s'unit au mercure.

Enfin, lorsqu'on le chauffe en présence de l'eau, il donne naissance à un liquide jaune et fumant qu'on considère comme un *sous-bromure de cacodyle*. On prépare le bromure de cacodyle en distillant du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide bromhydrique en dissolution concentrée.

Il existe un bromomercurate de cacodyle; on l'obtient sous la forme d'un précipité cristallin.

Iodure de cacodyle. C^4H^6AsI. — L'iodure de cacodyle est un liquide sirupeux, de couleur jaune, dont l'odeur est forte et repoussante.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il ne répand aucune vapeur et se transforme en acide cacodylique qui cristallise.

Il supporte une température de — 10° sans se solidifier.

Son point d'ébullition est de beaucoup supérieur à 100° ; cependant il distille à cette température lorsqu'il est en présence de la vapeur d'eau.

Quand on le chauffe au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme brillante, en répandant des vapeurs d'iode.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides sulfurique et azotique le décomposent et mettent l'iode en liberté.

On le prépare en distillant la liqueur de Cadet avec de l'acide iodhydrique en dissolution concentrée. Le produit de cette distillation est un liquide huileux, jaune, qui ne tarde pas à laisser déposer des tables rhomboïdales de sous-iodure de cacodyle. On rend cette précipitation complète en plaçant le produit dans un mélange réfrigérant, puis on décante la partie liquide qui constitue l'iodure de cacodyle.

L'iodure de cacodyle n'est pas encore parfaitement pur. Pour le purifier, on le distille en présence de l'acide iodhydrique; on laisse pendant un certain temps le produit de cette distillation en contact avec du chlorure de calcium dans des tubes remplis d'acide carbonique, et scellés à la lampe; puis on le soumet à une dernière distillation en présence du même gaz, et l'on a soin d'arrêter l'opération quand les deux tiers du liquide ont passé dans le récipient.

Sous-iodure de cacodyle. — Le sous-iodure de cacodyle cristallise en tables rhomboïdales de couleur jaune. Ce sel répand à l'air des vapeurs blanches; il est fusible au-dessous de 100°, et distille sans altération.

On le produit en faisant agir l'oxyde de cacodyle sur l'iodure neutre.

Fluorure de cacodyle. — Le fluorure de cacodyle est un liquide incolore, dont l'odeur est nauséabonde. Il attaque le verre.

On le prépare en distillant du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide fluorhydrique.

Cyanure de cacodyle. C^4H^6As,C^2Az. — Le cyanure de cacodyle est solide. Il cristallise en prismes obliques, tronqués sur les arêtes aiguës, et terminés par des sommets dièdres.

Ces cristaux fondent à 33° environ, et forment un liquide éthéré, incolore, réfractant fortement la lumière, et qui se solidifie dès que la température s'abaisse.

Ce liquide bout à 140°; la densité de sa vapeur est exprimée par le nombre 4,63. Il est peu soluble dans l'eau. L'éther et l'alcool le dissolvent beaucoup mieux.

Le cyanure de cacodyle est très vénéneux. Il suffit de quelques centigrammes de ce corps, réduits en vapeur dans une pièce, pour déterminer des engourdissements aux extrémités, des bourdonnements dans les oreilles, et quelquefois même des syncopes.

Les acides minéraux concentrés décomposent le cyanure de cacodyle, et éliminent l'acide cyanhydrique.

Les alcalis faibles ne lui font subir aucune modification.

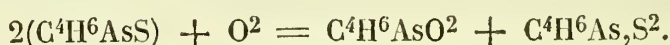
Le cyanure de cacodyle produit dans les sels d'argent un précipité de cyanure d'argent.

Il réduit l'azotate de protoxyde de mercure, et transforme le bichlorure de mercure en chloromercurate de cacodyle.

On le prépare en distillant l'oxyde de cacodyle avec l'acide cyanhydrique, ou mieux encore en distillant la liqueur de Cadet en présence du cyanure de mercure.

Le mercure est réduit à l'état métallique, et le cyanure de cacodyle vient se rendre sous une couche d'eau, qu'on a eu soin de placer dans le récipient. Il cristallise presque aussitôt. On décante le liquide, et l'on exprime les cristaux dans du papier joseph.

Sulfure de cacodyle. C^4H^6AsS. — Le sulfure de cacodyle est un liquide incolore, transparent, dont l'odeur est très désagréable. Lorsqu'on l'expose à l'air, il s'empare promptement d'une certaine quantité d'oxygène, et se transforme en un mélange de bioxyde et de bisulfure de cacodyle :



$$2(C^4H^6AsS) + O^2 = C^4H^6AsO^2 + C^4H^6As,S^2.$$

Il ne se solidifie pas à — 40° ; son point d'ébullition est supérieur à 100°. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 7,72.

Il est presque insoluble dans l'eau, et se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui le transforme en chlorure de cacodyle.

L'acide acétique ne le décompose pas.

Lorsqu'on le chauffe, soit à l'état sec, soit en dissolution alcoolique, avec du soufre, on obtient du bisulfure de cacodyle.

Quand on mélange une dissolution alcoolique de sulfure de cacodyle avec une dissolution alcoolique d'azotate de cuivre, il se dépose bientôt des cristaux octaédriques dont l'éclat est comparable à celui du diamant, et qui sont inaltérables à l'air. C'est un sulfure double de cacodyle et de cuivre qui a pour formule :



$$C^4H^6AsS,CuS.$$

On prépare le sulfure de cacodyle par deux procédés :

Le premier consiste à précipiter par le sulfure de baryum le produit liquide brut, que l'on obtient dans la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux (liqueur de Cadet).

Le second consiste à distiller un mélange de sulfure de baryum et de chlorure de cacodyle.

Le produit de cette distillation est ensuite rectifié sur du carbonate de plomb, puis sur du chlorure de calcium.

On doit, dans ces opérations, éviter autant que possible le contact de l'air.

Bisulfure de cacodyle. $C^4H^6AsS^2$. — Le bisulfure de cacodyle est solide à la température ordinaire. Il fond à 50°, et se décompose à une température plus élevée, en abandonnant du sulfure de cacodyle. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et assez soluble dans l'alcool.

L'eau le précipite de sa dissolution alcoolique sous la forme de gouttelettes huileuses.

On peut refroidir ces gouttelettes à 20° sans les solidifier; mais si, lorsqu'on est arrivé à cette température on leur imprime le moindre mouvement, elles cristallisent aussitôt.

Le bisulfure de cacodyle brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et des vapeurs d'acide arsénieux.

L'acide chlorhydrique le dissout sans l'altérer.

L'acide sulfurique le dissout aussi, mais il le décompose en partie.

L'acide azotique transforme le bisulfure de cacodyle en acide cacodylique; une partie de soufre est mise en liberté, et l'autre partie passe à l'état d'acide sulfurique.

L'acide plombique s'empare du soufre que contient le bisulfure de cacodyle, pour former du sulfure de plomb, et transforme en cacodylate de plomb le cacodyle qui résulte de la décomposition.

Le mercure enlève une partie du soufre au bisulfure de cacodyle, et le convertit en protosulfure.

On obtient le bisulfure de cacodyle, en traitant le cacodyle ou le sulfure de cacodyle par le soufre.

On le prépare aussi, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'acide cacodylique.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide cacodylique est très vive; aussi doit-on refroidir le vase dans lequel on opère.

La liqueur laisse bientôt déposer du bisulfure de cacodyle souillé de soufre.

Pour débarrasser le bisulfure de cacodyle de cet excès de soufre, on le dissout dans l'alcool bouillant; on filtre; puis on laisse refroidir la liqueur. Le bisulfure de cacodyle cristallise pendant le refroidissement.

Lorsque ce refroidissement s'est effectué lentement, le bisulfure de cacodyle se présente sous la forme de petites tables rhomboïdales. Mais,

quand la transition de température s'est opérée d'une manière brusque, il se dépose en petits prismes doux et gras au toucher, inaltérables à l'air, et qui répandent une odeur pénétrante d'assa fœtida.

Acide sulfocacodylique. $C^4H^6AsS^3,HS$. — L'acide sulfocacodylique n'a pas encore été isolé ; mais on obtient des sulfocacodylates soit en précipitant des sels métalliques par du bisulfure de cacodyle, soit en traitant certains cacodylates par l'hydrogène sulfuré.

Sulfocacodylate de plomb. $C^3H^6AsS^3,PbS$. — Ce sel forme des paillettes brillantes, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

On le prépare en précipitant une dissolution alcoolique d'acétate de plomb par du bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate de bismuth. $3(C^4H^6AsS^3),Bi^2S^3$. — Ce sel cristallise sous la forme de paillettes dorées. Il est inodore, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient en précipitant une dissolution alcoolique acide d'azotate de bismuth, par une dissolution alcoolique de bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate d'antimoine. $3(C^4H^6AsS^3),Sb^2O^3$. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un jaune clair.

On le prépare en précipitant une dissolution alcoolique acide de chlorure d'antimoine par une dissolution alcoolique de bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate d'or. $C^4H^6AsS^3,Au^2S$. — Le sulfocacodylate d'or est jaune, pulvérulent, décomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. La potasse l'attaque fortement.

On le prépare en faisant bouillir pendant quelque temps un mélange de dissolutions alcooliques de chlorure d'or et d'acide cacodylique.

Séléniure de cacodyle. — Le séléniure de cacodyle est liquide, incolore, transparent ; son odeur est fétide.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il produit un précipité noir dans les sels d'argent.

Lorsqu'on le verse dans une dissolution de bichlorure de mercure, il forme également un précipité noir.

Ce précipité se convertit en chloromercurate de cacodyle, sous l'influence d'un excès de bichlorure de mercure.

On l'obtient en distillant à plusieurs reprises un mélange de chlorure de cacodyle et de séléniure de sodium.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CACODYLE AVEC LES OXACIDES.

Azotate de cacodyle. — Ce sel se forme quand on fait dissoudre, à froid, la liqueur de Cadet dans l'acide azotique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions d'azotate d'argent et d'azotate de cacodyle, il se produit un précipité blanc qui a pour formule $3(C^4H^6AsO), AgO,AzO^5$. Au premier abord, ce précipité paraît amorphe ; mais, quand on l'examine à la loupe, on reconnaît qu'il est composé d'une multitude de petits octaèdres réguliers offrant les faces du cube et du dodécaèdre rhomboïdal.

Ces cristaux ont un éclat adamantin. Ils supportent une température de 90° sans se décomposer ; mais ils font explosion à 100°, et laissent dégager des produits inflammables, dont l'odeur est fétide. L'action de l'air, de la lumière et des matières organiques fait prendre à la longue une teinte brune à ces cristaux.

Sulfate de cacodyle. — Ce sel se dépose de sa dissolution sous la forme de cristaux aciculaires, groupés autour d'un même centre. Ces cristaux ont une odeur désagréable. Ils rougissent le tournesol.

On obtient le sulfate de cacodyle en faisant dissoudre l'oxyde de cacodyle dans l'acide sulfurique bouillant. Le sel se dépose pendant le refroidissement.

Phosphate de cacodyle. — Le phosphate de cacodyle est un liquide visqueux, dont l'odeur est nauséabonde. Il rougit le tournesol.

La chaleur le décompose en eau, en oxyde de cacodyle, et en acide phosphorique.

CACODYLE. C^4H^6As.

C^4.	300,00	22,85
H^6.	75,00	5,71
As.	937,50	71,44
	1312,50	100,00

Le cacodyle est un liquide visqueux, transparent, spontanément inflammable. Son odeur est insupportable, elle rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Il est vénéneux, et agit directement sur la peau en produisant des démangeaisons douloureuses.

Lorsqu'on l'expose à un froid de — 6°, il cristallise en prismes à base carrée. Il bout à 170°; la densité de sa vapeur est représentée par le nombre 7,1. Si l'on élève la température jusqu'à 400°, il se décompose en arsenic et en carbures d'hydrogène gazeux.

Dès qu'il est en contact avec l'air, il fume, s'enflamme, absorbe de l'oxygène, et se transforme successivement en oxyde de cacodyle, puis en acide cacodylique.

L'oxygène pur détermine une décomposition plus complète, il convertit le cacodyle en acide arsénieux et en acide carbonique. C'est en raison de cette grande affinité pour l'oxygène, que le cacodyle ramène l'indigo bleu à l'état d'indigo blanc, et réduit les sels de mercure, d'argent et d'or.

Le cacodyle est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent assez facilement.

Il s'enflamme dans le chlore gazeux, et se transforme en chlorure de cacodyle sous l'influence de la dissolution aqueuse du chlore.

Le soufre se dissout dans le cacodyle, et produit un sulfure ou un bisulfure de cacodyle.

L'acide azotique dissout le cacodyle; lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent dans cette dissolution, on obtient un azotate de cacodyle et d'argent qui cristallise par l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique dissout le cacodyle à froid; lorsqu'on distille cette dissolution on obtient un liquide huileux, dont l'odeur est très agréable.

Le cacodyle peut s'unir au mercure.

On prépare le cacodyle en faisant réagir sur le chlorure de cacodyle des métaux tels que le fer, le zinc, l'étain, qui s'emparent du chlore et mettent le radical en liberté. Cette réaction doit être faite dans une atmosphère privée d'oxygène, parce que le cacodyle s'oxyde avec facilité.

On obtient aussi du cacodyle en chauffant du sulfure de cacodyle dans une cloche courbe placée sur le mercure; il se forme du sulfure de mercure, et le cacodyle est mis en liberté.

ACIDE FORMIQUE. C^2HO^3,HO.

C^2	150,00	26,08
H	12,50	2,17
O^3	300,00	52,17
HO	112,50	19,58
	575,00	100,00

L'acide formique est un produit de l'organisation animale ; on peut l'obtenir artificiellement dans un grand nombre de circonstances.

Cet acide est très oxygéné et présente une grande stabilité ; aussi est-il le résultat de l'action de presque tous les corps oxygénants sur les matières organiques.

L'acide formique a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On reconnaît que l'acide formique est sécrété par ces insectes en les faisant marcher sur du papier de tournesol humide ; leurs pattes y laissent des traces rouges qui sont produites en partie par l'acide formique.

Il semble résulter d'observations récentes que l'acide formique sécrété par les fourmis rouges n'est pas un produit de leur organisation. En effet, la réaction acide que l'on remarque souvent dans l'essence de térébenthine est due à la production d'une petite quantité d'acide formique résultant de l'oxydation lente de l'essence au contact de l'air. (MM. Laurent et Weppen.)

On a constaté aussi la présence d'une grande quantité d'acide formique dans des branches de pinastres qui s'étaient pourries au contact de l'air. (M. Redtenbacher.)

Comme les fourmis qui construisent leurs demeures dans le bois s'établissent de préférence dans les vieux pins ou sapins pourris, il est possible que l'acide formique sécrété par ces insectes provienne de l'essence de térébenthine.

On extrait l'acide formique des fourmis par le procédé suivant :

On broie les fourmis rouges, on les mêle avec 2 ou 3 parties d'eau, et l'on distille le mélange avec précaution. La liqueur distillée est saturée par de l'oxyde de plomb ou traitée par de l'acétate de plomb tribasique. Il se produit du formiate de plomb très peu soluble qui se précipite. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide formique.

Ce mode de préparation de l'acide formique a été abandonné depuis la découverte de l'acide formique artificiel, faite en 1821 par M. Dœbereiner. Ce chimiste a fait l'observation curieuse que l'acide tartrique ou

le sucre, soumis à l'action oxydante d'un mélange de bi-oxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau. produisent un acide identique avec celui des fourmis.

L'amidon, la matière ligneuse, les gommes, l'alcool, la plupart des acides organiques, la salicine, etc., etc., donnent également de l'acide formique quand on les soumet à l'action oxydante des acides chromique, chlorique, azotique, du permanganate de potasse, et surtout à celle d'un mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de bi-oxyde de manganèse. (MM. Dœbereiner, Liebig.)

On a obtenu aussi l'acide formique par l'oxydation de la caséine, de l'albumine et de la fibrine (M. Guckelberger), par l'oxydation de la gélatine (M. Schlieper), par l'action de la potasse sur le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme, le chloral, le bromal, l'acide trichloracétique, et par la distillation ménagée de l'acide oxalique.

Propriétés.

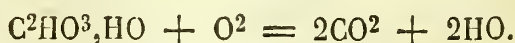
L'acide formique monohydraté est liquide à la température ordinaire ; il fume à l'air, cristallise au-dessous de zéro en belles lames micacées, et entre en ébullition à 100°. Sa densité est représentée par le nombre 1,235. Sa vapeur est inflammable : elle brûle avec une flamme bleue. Le poids spécifique de cette vapeur est représenté par le nombre 2,125. Cet acide forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates définis. On ne le connaît pas à l'état anhydre. Les bases seules peuvent lui enlever l'équivalent d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé.

L'acide formique monohydraté est un des acides les plus corrosifs que l'on connaisse. Son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure. L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone :



$$C^2HO^3,HO + SO^3 = 2CO + SO^3,2HO.$$

Les corps oxygénants transforment l'acide formique en acide carbonique : 2 équivalents d'oxygène suffisent, en effet, pour le changer en 2 équivalents d'acide carbonique et 2 équivalents d'eau :



$$C^2HO^3,HO + O^2 = 2CO^2 + 2HO.$$

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique. Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent

être décomposés par l'acide formique : ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure.

Le chlore transforme l'acide formique en un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique. (M. Cloëz.)

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide formique en chauffant un mélange de 10 parties d'amidon, 37 parties de peroxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. On introduit ces différents corps dans une grande cornue de verre à laquelle on adapte un réfrigérant. On chauffe d'abord avec précaution : de l'acide carbonique se dégage ; la masse se boursoufle et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première réaction s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. La distillation peut alors être poussée avec rapidité. Les proportions que nous avons indiquées donnent environ 3,35 parties d'acide formique aqueux.

Cet acide est saturé par du carbonate de plomb. Le formiate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout, au contraire, dans l'eau bouillante, et se dépose en longues aiguilles prismatiques par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi obtenir le formiate de plomb en soumettant à l'ébullition un mélange d'oxyde puce de plomb, d'acide tartrique et d'eau : ce sel se dépose par le refroidissement des liqueurs filtrées. C'est avec le formiate de plomb qu'on prépare l'acide formique concentré. On dessèche ce sel à 120° ; on l'introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec ; il se produit ainsi du sulfure de plomb, qui reste dans la cornue, et de l'acide formique monohydraté, qui se dégage :



$$PbO,C^2HO^3 + HS = PbS + C^2HO^3,HO.$$

On retire encore l'acide formique concentré du formiate de soude en distillant ce sel avec de l'acide sulfurique. On emploie à cet effet 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau.



FORMIATES.

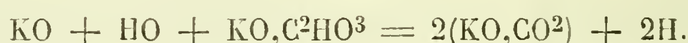
Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule MO,C^2HO^3. L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés dans l'analyse minérale ; ils réduisent les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Quand on chauffe les formiates avec un excès d'acide sulfurique concentré, l'acide formique se décompose en oxyde de carbone pur, qui se dégage, et en eau, qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

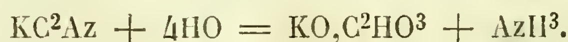
Chauffés avec de la potasse ou de la soude caustique, les formiates sont décomposés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonates :



$$KO + HO + KO,C^2HO^3 = 2(KO,CO^2) + 2H.$$

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates. (M. Péligot.)

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniaque par une ébullition prolongée avec l'eau :



$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

L'acide formique donne des sels acides avec la potasse et la soude. (M. Bineau.)

Formiate neutre de potasse. — Le formiate de potasse cristallise en rismes quadrilatères.

Biformiate de potasse. $KO,(C^2HO^3)^2,HO$. — Le biformiate de potasse st un sel cristallin, inodore, d'une saveur fortement acide, très déliquescent, soluble dans l'alcool, dans l'eau et dans l'acide formique.

On le prépare en faisant dissoudre, à chaud, le formiate neutre de potasse dans l'acide formique concentré.

Formiate neutre de soude. $NaO,C^2HO^3,2HO$. — Ce sel cristallise en prismes à base rhomboïdale ; il est très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. On l'emploie dans l'analyse pour réduire les sels métalliques.

Biformiate de soude. $NaO,(C^2HO^3)^2,HO$. — Ce sel possède une saveur fortement acide; il est déliquescent et très soluble dans l'eau.

Le biformiate de soude est très peu stable; il suffit d'étendre d'eau la dissolution de ce sel, ou de comprimer ses cristaux, pour régénérer l'acide formique et le formiate neutre de soude.

On prépare le biformiate en faisant dissoudre du formiate neutre de soude dans de l'acide formique concentré.

Formiate d'ammoniaque. AzH^3,HO,C^2HO^3. — Le formiate d'ammoniaque cristallise en prismes quadrangulaires droits terminés par quatre faces. Ce sel, chauffé à 200°, se dédouble en eau et en acide cyanhydrique :



$$AzH^3,HO,C^2HO^3 = 4HO + C^2AzH).$$

(MM. Doebereiner, Pelouze.)

Il est très soluble dans l'eau et déliquescent.

Formiate de baryte. BaO,C^2HO^3. — Ce sel est anhydre; il se présente sous la forme de cristaux prismatiques, qui sont transparents, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. (Bernhardi.)

Formiate de strontiane. $StO,C^2HO^3,2HO$. — Le formiate de strontiane forme des cristaux qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. Ils sont solubles dans l'eau.

La dissolution du formiate de strontiane n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Formiate de chaux. CaO,C^2HO^3. — Ce sel cristallise en prismes ou en octaèdres. Il est efflorescent, soluble dans 8 parties d'eau, et insoluble dans l'alcool. (Heusser.)

Formiate de magnésie. MgO,C^2HO^3. — Le formiate de magnésie cristallise en aiguilles fines, transparentes, inaltérables à l'air. Il n'éprouve aucune diminution de poids, quand on le dessèche à 100°. Elles sont solubles dans 13 parties d'eau froide, et insolubles dans l'alcool.

Formiate d'alumine. — Ce sel est gommeux et déliquescent.

On le prépare en faisant agir du sulfate d'alumine sur du formiate de baryte.

Formiate de manganèse. $MnO,C^2HO^3,2HO$. — Ce sel est rouge; il

cristallise en tables isomorphes avec les cristaux des formiates de zinc et de cadmium.

Le formiate de manganèse est soluble dans 13 parties d'eau froide, et insoluble dans l'alcool.

Formiates de fer. — Il existe plusieurs combinaisons des oxydes de fer avec l'acide formique.

Formiate basique de protoxyde de fer. — Ce sel est jaune. On l'obtient en versant du formiate de baryte dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Formiate basique de peroxyde de fer. — Ce sous-sel se produit quand on fait bouillir une liqueur qui tient en dissolution du formiate de soude et du sulfate de peroxyde de fer.

Formiate de peroxyde de fer. — Ce sel est cristallin, d'un jaune plus foncé que celui des sous-sels précédents; il est déliquescent.

On le prépare en faisant dissoudre dans de l'acide formique du peroxyde de fer récemment précipité.

Formiate de chrôme. — Le formiate de chrome est un sel vert, déliquescent.

On le prépare en faisant dissoudre dans de l'acide formique de l'oxyde de chrome hydraté.

Formiate de zinc. $ZnO,C^2HO^3,2HO$. — Les cristaux de ce sel sont inaltérables à l'air, solubles dans 24 parties d'eau à 19°, et insolubles dans l'alcool.

On prépare le formiate de zinc en faisant dissoudre du zinc ou de l'oxyde de zinc dans de l'acide formique.

Formiate de cadmium. $CdO,C^2HO^3,2HO$. — Le formiate de cadmium est isomorphe avec le formiate de zinc. (M. H. Kopp.)

Ce sel est très soluble dans l'eau.

Formiate de cobalt. — Le formiate de cobalt forme des cristaux roses peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Formiate de plomb. PbO,C^2HO^3. — Ce sel cristallise en aiguilles brillantes, isomorphes avec les cristaux de formiate de baryte; elles ne possèdent pas de clivage. Leur saveur est douce et astringente; elles sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le formiate de plomb se prépare par deux procédés différents.

Le premier consiste à verser de l'acide formique dans une dissolution saturée d'acétate de plomb.

Le second, à faire bouillir pendant un certain temps une dissolution de glucose, qui tient en suspension du peroxyde de plomb.

Formiate de cuivre basique. — Ce sel est vert ; il est peu soluble dans l'eau.

Formiate neutre de cuivre. $CuO,C^2HO^3,4HO$. — Le formiate neutre de cuivre cristallise en gros prismes rhomboïdaux d'un bleu clair, solubles dans 8 parties d'eau froide et dans 400 parties d'alcool à 86 centièmes.

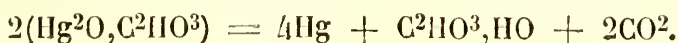
Le formiate de cuivre se combine avec la strontiane et la baryte, et forme des sels doubles de couleur bleue ou verte. Ces sels sont isomorphes avec le formiate de cuivre.

Formiate d'uranium. — Ce sel est vert, incristallisable et déliquescent.

On le prépare en précipitant du protochlorure d'uranium par du formiate de soude.

Formiate de protoxyde de mercure. — Ce sel cristallise en paillettes nacrées, grasses au toucher, qui noircissent par l'action de la lumière.

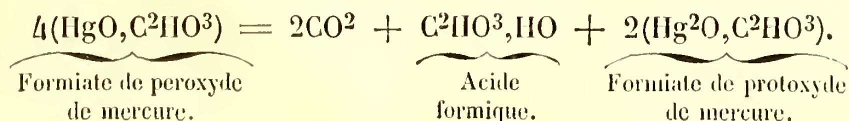
Le formiate de protoxyde de mercure est très peu stable ; il suffit d'un choc, ou d'une élévation de température de 100°, pour déterminer sa décomposition en mercure métallique, acide formique et acide carbonique :



$$2(Hg^2O,C^2HO^3) = 4Hg + C^2HO^3,HO + 2CO^2.$$

Formiate de peroxyde de mercure. — Le formiate de peroxyde de mercure est encore moins stable que le formiate de protoxyde.

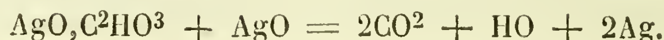
Ce formiate se produit quand on fait dissoudre du peroxyde de mercure hydraté dans de l'acide formique ; mais à peine est-il formé qu'il laisse dégager de l'acide carbonique, de l'acide formique, et se convertit en formiate de protoxyde de mercure :



$$\underbrace{4(HgO,C^2HO^3)}_{\text{Formiate de peroxyde de mercure.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{2(Hg^2O,C^2HO^3)}_{\text{Formiate de protoxyde de mercure.}}.$$

Formiate d'argent. AgO,C^2HO^3. — Le formiate d'argent est blanc ; il cristallise sous la forme de paillettes.

Ce sel est très peu stable; lorsqu'on le chauffe avec un alcali, ou même avec de l'oxyde d'argent, il se décompose en argent métallique et en acide carbonique :



$$AgO,C^2HO^3 + AgO = 2CO^2 + HO + 2Ag.$$

On obtient la même décomposition en faisant bouillir une dissolution de formiate d'argent.

On produit le formiate d'argent en versant un formiate alcalin en dissolution dans une dissolution d'azotate d'argent.

Formanilide. $C^{14}H^7AzO^2$. — La formanilide cristallise en prismes rectangulaires aplatis ; elle fond à 46°, et peut rester liquide lors même que la température s'abaisse, si elle est placée à l'abri des vibrations.

La formanilide est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ces dissolutions sont neutres aux papiers réactifs.

Les acides et les alcalis réagissent lentement, à froid, sur la formanilide.

On rend cette action plus rapide en chauffant le mélange.

Si l'on traite la formanilide par l'acide sulfurique étendu, on régénère de l'acide formique.

L'acide sulfurique concentré convertit la formanilide en acide *sulfanilique*.

La potasse en dissolution transforme la formanilide en *aniline*.

Pour préparer la formanilide, on soumet l'oxalate d'aniline à l'action de la chaleur. Ce sel se transforme en un mélange d'oxanilide et de formanilide. On épuise ce mélange par de l'alcool, et l'on évapore à sec la dissolution alcoolique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'une matière rouge, qui s'est formée par suite de l'altération du sel d'aniline, se soit précipitée.

Il ne reste plus alors en dissolution que la formanilide, qui cristallise lorsqu'on laisse évaporer librement la liqueur. (M. GERHARDT.)

ACIDE TARTRIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

C^8	600,00	32,00
H^4	50,00	2,67
O^{10}	1000,00	53,33
$(HO)^2$	225,00	12,00
	1875,00	100,00

On a pendant longtemps représenté l'acide tartrique par la formule $C^4H^2O^5,HO$; mais la facilité avec laquelle il forme des sels doubles et des sels acides, l'a fait considérer plus tard comme un acide bibasique. Sa formule a été doublée et est devenue : $C^8H^4O^{10},2HO$.

Les observations suivantes démontrent, en effet, que l'acide tartrique est véritablement bibasique.

Lorsqu'une base réagit sur cet acide, elle déplace d'abord 1 équivalent d'eau, et forme un sel que l'on peut considérer comme un sel acide, dans lequel l'équivalent d'acide tartrique est saturé à la fois par 1 équivalent d'eau et par 1 équivalent de base ; ce sel a pour formule : $MO,HO,C^8H^4O^{10}$. Si la base qui réagit sur l'acide tartrique est en excès, elle chasse les deux équivalents d'eau et forme un sel neutre qui est représenté par $(MO)^2,C^8H^4O^{10}$. L'acide tartrique peut aussi être saturé par deux bases différentes et former alors des sels doubles qui ont pour formule : $MO,HO,C^8H^4O^{10}$.

L'acide tartrique se présente sous deux modifications qui sont également dissymétriques, et ont sur la lumière polarisée des actions égales et inverses. L'une de ces modifications est hémiédrique à droite, et dévie vers la droite la lumière polarisée ; l'autre est hémiédrique à gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. Pasteur.)

On a désigné la première de ces modifications par le nom d'*acide tartrique droit*, ou d'*acide dextroracémique ;* l'autre par le nom d'*acide tartrique gauche*, ou d'*acide lévoracémique*.

L'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche sont parfaitement identiques sous le rapport de la composition et des propriétés chimiques. Toutefois cette identité cesse complétement lorsque ces acides sont unis à des corps qui exercent une action sur la lumière polarisée.

Ainsi, l'acide tartrique droit forme avec l'asparagine un composé cristallin ; l'acide tartrique gauche ne donne, avec ce corps, qu'un composé incristallisable.

Acide tartrique droit, ou acide dextroracémique. — L'acide tartrique droit se rencontre en abondance dans un grand nombre de fruits, de

feuilles ou de racines ; il a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Schéele, en 1770.

Cet acide, qui est étudié ordinairement sous le nom d'*acide tartrique*, forme avec les bases tous les sels que nous examinerons plus loin avec détail.

On le prépare en décomposant, par le carbonate de chaux, la crème de tartre qui a pour formule : $KO,HO,C^8H^4O^{10}$.

La craie ne précipite à l'état de tartrate de chaux que la moitié de l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre ; l'autre moitié reste dans la liqueur à l'état de tartrate neutre de potasse, qu'on précipite ensuite par du chlorure de calcium. Le tartrate de chaux, ainsi obtenu, est lavé et décomposé par de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau. On fait bouillir pendant quelques minutes l'acide avec le sel de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui s'est précipité ; la liqueur amenée à consistance sirupeuse abandonne bientôt des cristaux d'acide tartrique.

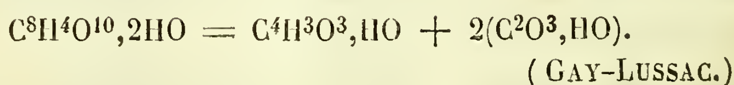
L'acide tartrique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, terminés par des sommets dièdres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air et deviennent fortement électriques par l'action de la chaleur.

L'acide tartrique possède une saveur acide et agréable ; il se dissout dans 1 partie et 1/2 d'eau froide et dans une proportion beaucoup moindre d'eau bouillante.

La dissolution chaude d'acide tartrique dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux. Cette action s'affaiblit à mesure que la température s'abaisse.

L'acide tartrique est soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois ; il peut produire avec ces deux liquides quelques réactions dignes d'intérêt.

L'acide tartrique se décompose vers 150°, sous l'influence d'un excès de potasse caustique, en acétate et en oxalate de potasse. Cet acide peut être représenté par 1 équivalent d'acide acétique et 2 équivalents d'acide oxalique :



$$C^8H^4O^{10},2HO = C^4H^3O^3,HO + 2(C^2O^3,HO).$$

(GAY-LUSSAC.)

Le chlore n'exerce qu'une action très faible sur l'acide tartrique en dissolution.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur de l'acide tartrique neutralisé par la potasse, on obtient un mélange de bitartrate de potasse et de bromure de potassium. Cette réaction caractéristique permet de distinguer l'acide tartrique de l'acide citrique ; car, sous l'influence du brôme, le citrate de potasse produit du bromoforme. (M. Cahours.)

Les corps oxydants décomposent facilement l'acide tartrique, et le transforment en acides carbonique et formique : c'est ainsi que le per-

oxyde de plomb (acide plombique) réagit même à froid sur une dissolution concentrée d'acide tartrique et la décompose.

L'acide azotique concentré convertit l'acide tartrique en *acide nitrotartrique.*

L'acide sulfurique attaque à chaud l'acide tartrique, et le transforme en un composé qui contient les éléments de l'acide sulfurique ; cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide sulfureux.

L'acide tartrique est employé dans l'analyse chimique pour précipiter la potasse et caractériser cette base, à cause du peu de solubilité du bitartrate de potasse ; il forme des précipités dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, mais il ne précipite pas les chlorures de ces bases.

L'azotate d'argent, le chlorure d'or et le bichlorure de platine sont réduits à l'état métallique sous l'influence d'une dissolution bouillante d'acide tartrique.

L'acide tartrique est décomposé sous l'influence de la chaleur, et donne naissance à des corps pyrogénés qui seront examinés plus loin.

L'acide tartrique sert comme mordant en teinture. On prépare avec l'acide tartrique des boissons rafraîchissantes.

Acide tartrique gauche, ou acide lévoracémique. — L'acide lévoracémique forme de beaux cristaux, qui ne diffèrent de ceux de l'acide tartrique droit que par l'orientation de leur hémiédrie, et leur action sur la lumière polarisée.

Pour obtenir l'acide tartrique gauche, on neutralise par l'ammoniaque une dissolution de biparatartrate de soude. La liqueur, soumise à l'évaporation, laisse déposer simultanément des cristaux de tartrate droit et de tartrate gauche de soude et d'ammoniaque. On sépare ces deux sels en examinant le caractère hémiédrique de chaque cristal ; puis on fait dissoudre dans de l'eau le sel qui est hémiédrique à gauche. La liqueur est précipitée par un sel de plomb, et le tartrate de plomb, ainsi produit, est décomposé par l'acide sulfurique.

En traitant de la même manière le tartrate droit de soude et d'ammoniaque, on obtient de l'acide dextroracémique.

Le paratartrate de cinchonicine se dédouble facilement en tartrate droit et en tartrate gauche de cinchonicine ; cette propriété permet de l'employer dans la préparation de l'acide lévoracémique.

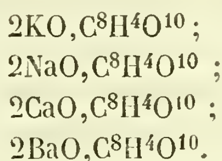
Le paratartrate de quinicine subit une pareille décomposition.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, la masse s'échauffe sensiblement et laisse déposer des cristaux d'acide paratartrique. (M. Pasteur.)

TARTRATES.

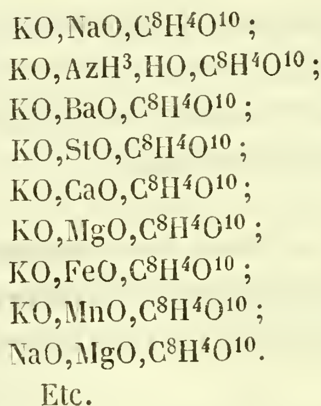
Avant de commencer l'étude des tartrates, il est indispensable de présenter quelques généralités sur leur constitution.

On connaît des tartrates neutres dans lesquels 1 équivalent d'acide tartrique est saturé par 2 équivalents d'une même base; nous citerons ici les sels suivants :



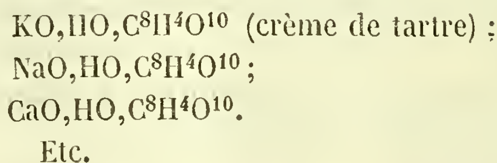
$2KO,C^8H^4O^{10}$;
$2NaO,C^8H^4O^{10}$;
$2CaO,C^8H^4O^{10}$;
$2BaO,C^8H^4O^{10}$.

L'acide tartrique peut former une autre série de sels neutres, dans lesquels 1 équivalent d'acide est saturé par 2 équivalents de bases différentes :



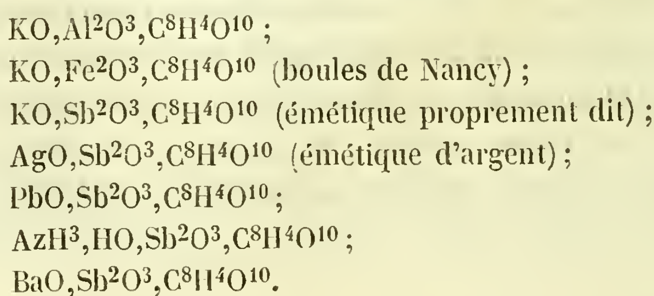
$KO,NaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,BaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,StO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,CaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,MgO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,FeO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,MnO,C^8H^4O^{10}$;
$NaO,MgO,C^8H^4O^{10}$.
Etc.

L'acide tartrique peut être saturé par une seule base et par 1 équivalent d'eau qui remplace 1 équivalent de base ; on donne à ces sels le nom de *tartrates acides* :



$KO,HO,C^8H^4O^{10}$ (crème de tartre) ;
$NaO,HO,C^8H^4O^{10}$;
$CaO,HO,C^8H^4O^{10}$.
Etc.

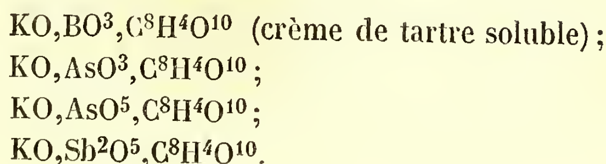
On donne enfin le nom générique d'*émétiques* à des sels dans lesquels l'acide tartrique est saturé par une base à 1 équivalent d'oxygène, et une autre base à 3 équivalents d'oxygène :



$KO,Al^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$KO,Fe^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (boules de Nancy) ;
$KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (émétique proprement dit) ;
$AgO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (émétique d'argent) ;
$PbO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$AzH^3,HO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$BaO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$.

On a même donné récemment le nom d'*émétiques* à des composés particuliers dans lesquels le second équivalent de base des tartrates neutres est remplacé par 1 équivalent d'un acide faible.

Ces composés ont pour formules :



$KO,BO^3,C^8H^4O^{10}$ (crème de tartre soluble) ;
$KO,AsO^3,C^8H^4O^{10}$;
$KO,AsO^5,C^8H^4O^{10}$;
$KO,Sb^2O^5,C^8H^4O^{10}$.

Les tartrates sont presque tous cristallisables, leurs cristaux sont hémiédriques.

Les tartrates droits et les tartrates gauches présentent les mêmes relations de forme et de pouvoir rotatoire que les acides dont ils dérivent. Ainsi, les tartrates droits offrent une reproduction en sens inverse de la forme des tartrates gauches, et dévient dans une direction opposée le plan de polarisation des rayons lumineux.

Les tartrates droits et les tartrates gauches ont absolument les mêmes propriétés chimiques. En un mot, ces deux sortes de sels ne diffèrent que par le caractère hémiédrique et le sens du pouvoir rotatoire.

Les tartrates, calcinés à l'air, répandent une odeur de sucre brûlé ; cette réaction est caractéristique.

Les tartrates neutres, à bases d'alcalis, sont plus solubles que les bitartrates des mêmes bases.

Les tartrates neutres insolubles ou peu solubles dans l'eau se dissolvent dans les acides chlorhydrique, azotique ou tartrique. Les mêmes sels, excepté les tartrates d'argent et de mercure, se dissolvent dans un excès de potasse ou de soude. L'ammoniaque caustique dissout les tartrates insolubles dans l'eau, excepté le tartrate de mercure.

Quand on verse une dissolution de bisulfate de potasse dans une dissolution d'un tartrate neutre ou acide, on obtient, après quelque temps, un précipité de bitartrate de potasse.

Tartrate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel se présente sous la forme de prismes raccourcis. Il est assez soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on verse du brôme ou un acide dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, il se forme un précipité de bitartrate de potasse.

On obtient le tartrate neutre de potasse en traitant de la crème de tartre par du carbonate de potasse.

Ce sel est sans usage.

Tartrate acide de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — On peut considérer ce sel comme le plus intéressant de tous les tartrates; il sert à préparer un grand nombre de tartrates doubles. Il existe dans les sucs de certains végétaux, mais surtout dans le jus de raisin et dans le tamarin. Les raisins verts en contiennent une plus grande quantité que les raisins mûrs. Ce sel est moins abondant dans les bons que dans les mauvais vins. Il y est toujours accompagné d'une certaine quantité de tartrate de chaux.

Les vins laissent déposer dans les tonneaux une couche épaisse et cristalline de tartrate acide de potasse, qui porte le nom de *tartre cru*. Ce sel, qui est alors impur et coloré en rouge, doit être purifié par des cristallisations, ou à l'aide d'une certaine quantité d'argile, ou de charbon animal, qui s'empare des matières colorantes.

Lorsque le bitartrate de potasse se sépare d'une dissolution bouillante, il surnage souvent la liqueur ; cette propriété lui a fait donner le nom de *crème de tartre*.

Le bitartrate de potasse cristallise en prismes obliques à base rhombe ; ses cristaux craquent sous la dent, possèdent une saveur acide et rougissent le tournesol. Lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur, ils répandent une odeur agréable de caramel. Cette odeur, qu'exhale également l'acide tartrique en brûlant, est caractéristique.

Le bitartrate de potasse est peu soluble dans l'eau : 184 parties d'eau froide ne dissolvent que 1 partie de ce sel ; il est insoluble dans l'alcool ; il se dépose en cristaux grenus, lorsqu'on traite un sel de potasse par un excès d'acide tartrique. Le peu de solubilité de la crème de tartre dans l'eau fait employer l'acide tartrique comme réactif pour reconnaître la potasse ; dans ce cas on doit avoir soin que l'acide tartrique soit en excès.

La crème de tartre calcinée donne un résidu noir qui porte le nom de *flux noir*. Le flux noir est un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse ; il est employé comme fondant et comme réductif. Le flux noir, traité par l'eau, donne du carbonate de potasse pur que l'on nomme *potasse du tartre*. Lorsqu'on calcine la crème de tartre avec 2 parties de nitre, le charbon de la matière organique est entièrement brûlé, et le résidu de la combustion est appelé *flux blanc :* on l'emploie comme fondant.

Le tartrate acide de potasse sert de mordant en teinture.

Le tartre brut peut se décomposer spontanément et produire un acide qui a été nommé *butyracétique*. Cet acide a pour formule : $C^6H^5O^3,HO$ (M. Nicklès). MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, ont constaté sa parfaite identité avec l'acide métacétonique.

Tartrate neutre de soude. $(NaO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$. — Le tartrate neutre de soude se dépose de sa dissolution en cristaux transparents.

Ce sel est inaltérable à l'air, et fusible dans son eau de cristallisation. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante ; l'alcool absolu ne le dissout pas.

Le tartrate neutre de soude se prépare en saturant exactement une dissolution d'acide tartrique par du carbonate de soude.

Bitartrate de soude. $NaO,HO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux, qui portent à chaque extrémité un biseau formé par les facettes hémiédriques.

Le bitartrate de soude est soluble dans 9 parties d'eau froide, dans 18 parties d'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool.

On le prépare en ajoutant de l'acide tartrique dans une dissolution bouillante de tartrate neutre de soude.

Tartrate de soude et de potasse. $NaO,KO,C^8H^4O^{10},8HO$. — On connaît depuis longtemps en médecine, sous le nom de *sel de Seignette*, le tartrate double de soude et de potasse.

On obtient ce sel en saturant la crème de tartre par le carbonate de soude ; il est surtout remarquable par sa belle forme cristalline ; il se dépose en cristaux volumineux, qui sont des prismes rectangulaires à bases rhombes. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et fondent dans leur eau de cristallisation avant de se décomposer.

Le sel de Seignette est employé en médecine comme purgatif.

Tartrate de soude et d'ammoniaque. $NaO,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce tartrate double est isomorphe avec le tartrate de potasse et de soude. On l'obtient en saturant par du carbonate de soude une dissolution de bitartrate d'ammoniaque.

Tartrate neutre d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate neutre d'ammoniaque forme des cristaux prismatiques qui s'effleurissent à l'air en dégageant de l'ammoniaque. Ce sel est très soluble dans l'eau.

On le prépare en saturant une dissolution d'acide tartrique par du carbonate d'ammoniaque.

Bitartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme de parallélipipèdes obliques aplatis ou de tables hexagonales allongées, qui sont souvent hémitropiques.

Le bitartrate d'ammoniaque est presque insoluble dans l'eau froide, et très soluble dans l'eau bouillante.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de tartrate neutre d'ammoniaque.

Tartrate de lithine. — Ce sel est blanc, amorphe et déliquescent.

Bitartrate de lithine. $LiO,HO,C^8H^4O^{10},3HO$. — Ce tartrate se présente en petits cristaux ; il est très soluble dans l'eau. (M. Dulk.)

Tartrate de lithine et de potasse. $LiO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en prismes; il est très soluble dans l'eau.

On l'obtient en saturant une dissolution de crème de tartre par du carbonate de lithine.

Tartrate de lithine et de soude. $LiO,NaO,C^8H^4O^{10},4HO$. — Ce sel présente beaucoup d'analogie avec le tartrate précédent.

Tartrate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate de baryte est blanc et amorphe au moment de sa formation, mais il devient bientôt cristallin.

On l'obtient directement en versant une dissolution d'acide tartrique dans l'eau de baryte, ou bien en mélangeant une dissolution de chlorure de baryum avec du tartrate neutre de potasse.

Tartrate de baryte et de potasse. $BaO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel double est blanc, pulvérulent et peu soluble dans l'eau.

Il se précipite quand on évapore une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'eau de baryte.

Tartrate de baryte et de soude. $BaO,NaO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles ; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans une dissolution de sel de Seignette.

Le tartrate de baryte et de soude se prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de baryum avec une dissolution de tartrate de soude et de potasse.

Tartrate neutre de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — L'aspect du tartrate de strontiane varie avec son mode de préparation.

On obtient un tartrate de strontiane cristallin en évaporant une dissolution d'acide tartrique, préalablement neutralisée par de l'eau de strontiane.

Quand on verse du chlorure de strontium dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, il se précipite un tartrate de strontiane amorphe. Ce sel devient cristallin au bout de quelque temps.

Enfin, le tartrate de strontiane qui résulte de la double décomposition du tartrate de potasse et de l'azotate de strontiane se présente sous la forme de prismes brillants.

Le tartrate de strontiane est soluble dans 147 parties d'eau à 16° ; il se dissout assez bien dans le sel ammoniac.

Tartrate de strontiane et de potasse. $StO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel s'obtient en évaporant une dissolution de bitartrate de potasse, à laquelle on a ajouté de l'eau de strontiane.

Tartrate de strontiane et de soude. $StO,NaO,C^8H^4O^{10}$. — Ce tartrate est gommeux et très soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution de bitartrate de soude par de l'eau de strontiane, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Lorsqu'on verse à froid de la potasse ou de la soude dans une dissolution de tartrate de strontiane, il ne se forme aucun précipité ; mais si l'on chauffe ce mélange, la liqueur se trouble et ne reprend sa transparence que par le refroidissement. Quand l'action de la chaleur a été longtemps prolongée, le trouble persiste après l'action de la chaleur. (M. Osann.)

Tartrate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux dont les angles de la base sont modifiés par les faces de l'octaèdre. Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans les acides minéraux, l'acide acétique et le bitartrate de potasse.

Plusieurs végétaux, et particulièrement les raisins, contiennent du tartrate de chaux. Ce sel se rencontre quelquefois en cristaux dans le tartre qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin.

On peut l'obtenir artificiellement de plusieurs manières :

1° En versant une dissolution d'acide tartrique dans de l'eau de chaux ; le tartrate de chaux se précipite sous la forme de flocons blancs, qui deviennent bientôt cristallins. Ce précipité se dissout dans un excès d'acide tartrique, et cristallise de nouveau quand on abandonne la liqueur au repos.

2° En versant du chlorure de calcium dans une dissolution de tartrate de potasse ; on obtient ainsi le tartrate de chaux sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

Bitartrate de chaux. $CaO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Le bitartrate de chaux forme des octaèdres rhomboïdaux, transparents. Ce sel rougit le tournesol ; il est à peine soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante.

Le bitartrate de chaux paraît exister dans les fruits du *Rhus typhinum*.

Pour le préparer, on verse une dissolution d'acide tartrique dans de l'eau de chaux. Il se forme d'abord un précipité floconneux de tartrate neutre de chaux, qui se dissout ensuite dans un excès d'acide tartrique. On concentre alors la liqueur, qui abandonne, en se refroidissant, des cristaux de bitartrate de chaux.

Tartrate de chaux et de potasse. — Ce sel est cristallin. Pour l'obtenir, on mélange une dissolution de bitartrate de potasse avec de l'eau de chaux, et l'on abandonne ce mélange à l'évaporation spontanée.

La potasse en dissolution concentrée dissout, à l'aide d'une douce chaleur, une certaine quantité de tartrate de chaux, et abandonne une partie de ce sel quand on l'étend d'eau.

Si l'on fait bouillir une dissolution de tartrate de chaux dans la potasse, la liqueur se prend en une masse gélatineuse et redevient fluide par le refroidissement.

Lorsqu'on dissout à chaud du tartrate de chaux dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, la liqueur laisse déposer, en se refroidissant, une grande quantité d'aiguilles.

Tartrate de chaux et de soude. — Le tartrate de chaux et de soude peut être obtenu à l'état amorphe, ou à l'état cristallin. Ce sel est à peine soluble dans l'eau ; il se dissout mieux dans le tartrate double de potasse et de soude, et plus encore dans le chlorure de calcium.

Pour le produire, on verse une dissolution de sel de Seignette dans une dissolution de chlorure de calcium. Si les liqueurs sont concentrées, il se précipite immédiatement sous la forme de flocons blancs ; tandis qu'il se dépose sous la forme d'aiguilles quand les liqueurs sont étendues.

Tartrate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le tartrate de magnésie est cristallin. Ce sel se dissout dans 122 parties à + 16°.

Pour l'obtenir, on fait digérer pendant quelque temps du carbonate de magnésie avec une dissolution d'acide tartrique ; la liqueur, filtrée et convenablement évaporée, laisse déposer, en se refroidissant, le sel sous la forme de croûtes cristallines.

Bitartrate de magnésie. $MgO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce tartrate est cristallin, et soluble dans 52 parties d'eau à 16°.

Il se forme quand on traite la magnésie par un excès d'acide tartrique.

Tartrate de magnésie et de potasse. $MgO,KO,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le tartrate de magnésie et de potasse cristallisé se prépare de la manière suivante : On fait bouillir une dissolution de crème de tartre qui tient en suspension un excès de magnésie blanche ; la liqueur est filtrée, puis évaporée convenablement. Le sel se dépose par le refroidissement.

Les eaux mères de ces cristaux abandonnent une masse gommeuse quand on les évapore.

Tartrate de magnésie et de soude. $MgO,NaO,C^8H^4O^{10},10HO$. — Ce sel cristallise en prismes, qu'on obtient en évaporant une dissolution de sel de Seignette à laquelle on a ajouté du chlorure de magnésium.

Tartrate d'alumine. — Ce tartrate présente l'aspect d'une gomme ; il est très soluble dans l'eau.

Le tartrate d'alumine et les sels d'alumine dans lesquels on a ajouté de l'acide tartrique ne sont pas précipités par les alcalis ou les carbonates alcalins.

L'alumine est soluble dans une dissolution bouillante de tartrate de potasse. Lorsqu'on verse de l'alcool dans cette liqueur, il se sépare des gouttelettes huileuses, solubles dans l'eau. Si l'on dessèche une dissolution aqueuse de ces gouttelettes, on obtient un résidu gommeux qui contient de la potasse et de l'alumine.

L'alumine se dissout aussi dans le bitartrate de potasse ; la liqueur abandonne par l'évaporation une masse amorphe, qui n'est pas précipitable par les alcalis.

Le tartrate d'alumine se trouve dans la nature ; le *Lycopodium clavatum* en contient une certaine quantité.

Tartrates de manganèse. — On connaît deux tartrates de manganèse.

Un tartrate de manganèse, cristallin et incolore, se dépose d'un mélange, fait à chaud, de chlorure de manganèse et de tartrate neutre de potasse.

Ce tartrate de manganèse se dédouble, sous l'influence de l'eau bouillante, en un sel acide soluble et un sel basique insoluble.

Un autre tartrate de manganèse, très soluble et qui cristallise difficilement, s'obtient en traitant du carbonate de manganèse par une dissolution de bitartrate de potasse.

Les sels de protoxyde de manganèse, qui contiennent de l'acide tartrique, ne sont pas précipités par les alcalis.

Tartrate de protoxyde de fer. — Ce sel se présente sous différents aspects :

On l'obtient sous la forme d'une poudre blanche quand on dissout du fer dans de l'acide tartrique.

Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche, quand on verse une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de sulfate de protoxyde de fer, l'autre de tartrate de potasse, on obtient un sel pulvérulent, d'un blanc verdâtre, soluble dans les alcalis.

Quand on fait digérer pendant quelque temps, à l'abri de l'air, du fer en limaille avec une dissolution de crème de tartre, on obtient un sel cristallisé en aiguilles, d'un blanc verdâtre. Ce sel a une saveur astringente, il est peu soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis ou les carbonates alcalins.

Tartrate de peroxyde de fer. — Le tartrate de peroxyde de fer présente l'aspect d'une masse amorphe ; il est soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis.

Pour l'obtenir, on dissout de l'hydrate de peroxyde de fer, nouvellement préparé, dans de l'acide tartrique, et l'on évapore la liqueur à une température inférieure à 50°.

Tartrate de fer et de potasse (*boules de Nancy*, *tartre martial soluble*). $Fe^2O^3,KO,C^8H^4O^{10}$ (desséché à 100°). — Ce sel cristallise en paillettes brillantes, qui paraissent d'un brun presque noir par réflexion, et d'un beau rouge par transmission. Il commence à se décomposer vers 150° environ, en dégageant de l'eau et de l'acide carbonique.

Lorsqu'on verse un acide dans une dissolution de tartrate de fer et de potasse, il se précipite un sous-sel qui est soluble dans un excès du précipitant.

Le tartrate de fer et de potasse se prépare de la manière suivante : On fait digérer du peroxyde de fer hydraté, récemment précipité, avec une dissolution de bitartrate de potasse. Au bout de quelque temps la liqueur est filtrée, puis concentrée à une douce chaleur.

Le tartrate de fer et de potasse est employé en médecine sous le nom de *boules de Nancy*, principalement contre les contusions.

Tartrate de fer et d'ammoniaque. $Fe^2O^3,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10}$, 4 ou 5HO. — Ce tartrate double forme des paillettes d'un rouge grenat ; il est soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de sa dissolution.

On le produit en traitant à chaud du peroxyde de fer hydraté par une dissolution de bitartrate d'ammoniaque.

Tartrate neutre de chrôme. — Ce sel est violet ; pour l'obtenir, on fait dissoudre de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Un *bitartrate de chrôme*, $Cr^2O^3,HO,C^8H^4O^{10}$, paraît se produire, quand on décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité vert bleuâtre que l'on obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de tartrate de chrôme et de potasse.

Tartrates de chrôme et de potasse. — Le tartrate de chrôme se combine en plusieurs proportions avec la potasse.

On connaît un tartrate de chrôme et de potasse, $Cr^2O^3,KO,C^8H^4O^{10}$, 7HO, qui offre l'aspect d'une masse vitreuse colorée en vert. Ce sel est très soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. Lorsqu'on le calcine à l'air, il ne répand pas comme les autres tartrates une odeur de sucre brûlé.

Pour l'obtenir, on ajoute peu à peu de l'acide tartrique en poudre à une dissolution chaude de bichromate de potasse, en ayant soin de s'arrêter aussitôt qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On soumet ensuite la liqueur à l'évaporation.

Un tartrate de chrôme et de potasse, ayant l'aspect de grains cristallins

colorés en vert foncé, se produit quand on verse une dissolution du sel précédent dans une dissolution de tartrate neutre de potasse.

Ce nouveau tartarte de chrôme et de potasse renferme 3 équivalents d'oxyde de chrôme pour 1 équivalent de potasse.

Tartrate de zinc. — Le tartrate de zinc forme de petits cristaux d'un blanc jaunâtre. Il est très peu soluble dans l'eau, et assez soluble dans la potasse ou la soude caustique.

Pour l'obtenir, on peut :

1° Abandonner à lui-même un mélange formé de dissolutions froides de sulfate de zinc et de tartrate neutre de potasse. Le tartrate de zinc cristallise au bout de quelque temps ;

2° Mélanger des dissolutions bouillantes et concentrées de sulfate de zinc et de tartrate neutre de potasse. Dans ce cas, le tartrate de zinc se précipite immédiatement sous la forme d'une poudre cristalline.

Tartrate de cadmium. — Ce sel forme des aiguilles lanugineuses très peu solubles dans l'eau.

Tartrate de cobalt. — Le tartrate de cobalt est un sel rouge et cristallin.

Tartrate de cobalt et de potasse. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux.

Tartrate de nickel. — Ce tartrate est un sel vert, cristallin, qui se dissout à peine dans l'eau ; la potasse, la soude et le carbonate de soude le dissolvent facilement à chaud. Ces dissolutions se prennent en masse par le refroidissement. Pour préparer le tartrate de nickel, on sature une dissolution bouillante d'acide tartrique par du carbonate ou de l'oxyde de nickel. Le tartrate de nickel se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Quand on maintient pendant quelque temps en ébullition une dissolution de bitartrate de potasse, qui tient en suspension du carbonate de nickel, la liqueur abandonne une masse gommeuse et très soluble dans l'eau.

Tartrate d'étain. $(SnO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate d'étain est blanc ; il cristallise en prismes à base rectangulaire. Ces cristaux se décomposent quand on les chauffe, et laissent un résidu d'acide stannique. Ils sont solubles dans l'eau à froid et à chaud, et surtout dans l'eau additionnée d'acide tartrique.

L'ammoniaque ne forme aucun précipité dans la dissolution de tartrate d'étain.

On obtient le tartrate d'étain en versant de l'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution bouillante d'acide tartrique. Dans les premiers moments la liqueur se trouble, mais elle reprend bientôt sa limpidité, et l'on continue à verser de l'acétate d'étain jusqu'à ce qu'on aperçoive un commencement de cristallisation.

Le protoxyde d'étain se combine avec les bitartrates de potasse et d'ammoniaque, et forme des sels cristallisables.

Tartrate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate de plomb est blanc et cristallin. Il se dissout dans l'acide azotique, l'acide tartrique et le tartrate neutre d'ammoniaque. Les corps oxydants, tels que le peroxyde de manganèse, l'acide plombique, transforment le tartrate de plomb en formiate de plomb.

Le tartrate de plomb se produit quand on verse de l'acide tartrique dans une dissolution d'acétate ou d'azotate de plomb.

Tartrate de bismuth. $(Bi^2O^3)^2,3C^8H^4O^{10},12HO$. — Le tartrate de bismuth forme de petits cristaux qui sont décomposables par l'eau pure.

Pour produire le tartrate de bismuth, on verse une dissolution chaude d'acide tartrique dans une dissolution chaude de chlorure, d'azotate ou de sulfate de bismuth et l'on abandonne ce mélange à lui-même. Au bout de quelque temps le tartrate de bismuth se précipite et vient se rassembler au fond du vase sous la forme de croûtes cristallines. Ces cristaux sont recueillis avec soin, et lavés avec une dissolution froide et étendue d'acide tartrique.

Une combinaison cristalline, dont la composition est analogue à celle des émétiques desséchés à 220°, se produit quand on fait bouillir une dissolution de bitartrate de potasse, qui tient en suspension de l'oxyde de bismuth.

Cette combinaison se dépose quand on évapore la liqueur après l'avoir filtrée.

Tartrate neutre d'antimoine. $(Sb^2O^3)^2,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel est blanc et grenu. Il devient anhydre à 100°, perd les éléments de deux autres équivalents d'eau vers 200°, et prend la formule suivante : $(Sb^2O^3)^2,C^8H^2O^8$. Il est insoluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on dissout de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide tartrique, et l'on ajoute de l'alcool dans cette dissolution. Le tartrate d'antimoine se précipite aussitôt. (BERZELIUS.)

Bitartrate d'antimoine. $Sb^2O^3,HO,C^8H^4O^{10}$. — Le bitartrate d'antimoine se produit quand on verse de l'alcool dans une dissolution de tartrate sur-acide d'antimoine.

Le bitartrate d'antimoine prend à 160° la composition suivante : $Sb^2O^3,HO,C^8H^2O^8$. (MM. SOUBEIRAN et CAPITAINE.)

Tartrate sur-acide d'antimoine. $Sb^2O^3,HO,(C^8H^4O^{10})^2,5HO$. — Ce sel forme de gros cristaux, qui dérivent du prisme droit rectangulaire. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent à l'air.

Le tartrate sur-acide d'antimoine, soumis à l'action de la chaleur, laisse dégager à 160° environ 23 pour 100 d'eau.

Pour produire le tartrate sur-acide d'antimoine, on dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur au repos. (M. PÉLIGOT.)

Tartrate d'antimoine et de potasse (*tartre stibié*, *émétique*). $Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel est connu depuis longtemps ; Basile Valentin en fait déjà mention au XVe siècle.

L'émétique se présente en gros cristaux, dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhomboïdale. Ces cristaux, qui sont transparents au moment de leur formation, deviennent rapidement opaques.

L'émétique a une saveur métallique et désagréable ; il est vomitif et vénéneux. Il se dissout dans 14,5 parties d'eau froide et dans 1,9 partie d'eau bouillante ; la dissolution d'émétique possède une réaction acide.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique produisent dans la dissolution d'émétique des précipités de sels basiques, solubles dans un excès du précipitant et dans l'acide tartrique.

Le tannin la précipite également.

Les alcalis et les carbonates alcalins la troublent lorsqu'elle est concentrée.

Lorsqu'on verse un sel de baryte, de strontiane ou de chaux dans une dissolution d'émétique, il se forme des précipités blancs d'émétiques de baryte, de strontiane ou de chaux.

La dissolution d'émétique réduit le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure.

L'émétique perd à 100° son eau de cristallisation et devient anhydre.

Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps à 220°, il laisse dégager 2 équivalents d'eau, et prend la composition suivante : $KO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$.

L'émétique, ainsi déshydraté, ne contient plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complétement et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé avec du charbon. Cet alliage est avide d'oxygène et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met en contact avec l'eau ; il se forme alors de la potasse et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant sa calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par

le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation au contact de l'air humide. (Voy. ANTIMOINE.)

On a fait connaître un grand nombre de procédés de préparation de l'émétique, qui consistent tous à chauffer de la crème de tartre avec de l'oxyde d'antimoine, ou bien un composé qui puisse en produire. C'est ainsi que l'on obtient de l'émétique en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre, dans laquelle on a ajouté du sulfure, du verre, du sous-sulfate ou de l'oxychlorure d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par le refroidissement ou l'évaporation, de beaux cristaux d'émétique.

Combinaison d'émétique et d'acide tartrique. $(KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10})$, $(C^8H^4O^{10},2HO),5HO$. — Cette combinaison peut cristalliser sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont efflorescents à l'air et solubles dans l'eau; ils perdent environ 9 pour 100 d'eau à 100°.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de cette combinaison, elle se détruit en partie, et laisse déposer de l'émétique.

Cette combinaison se trouve en général à l'état gommeux dans les eaux mères de la préparation de l'émétique.

Pour l'obtenir cristallisée, on dissout dans de l'eau chaude 9 parties d'émétique et 4 parties d'acide tartrique. La liqueur est évaporée avec précaution jusqu'à consistance sirupeuse, et abandonnée à elle-même après que les cristaux d'émétique qui ont pu se déposer pendant la concentration ont été enlevés.

Combinaison d'émétique et de bitartrate de potasse. $(Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10})$, $(KO,HO,C^8H^4O^{10})^3$. — Cette combinaison forme de belles paillettes nacrées, très peu solubles dans l'eau.

Pour l'obtenir, on dissout dans une petite quantité d'eau bouillante 16 parties de crème de tartre ; on ajoute ensuite dans la liqueur 10 parties d'émétique, et l'on maintient pendant un certain temps le mélange en ébullition.

Tartrate d'antimoine et de soude (émétique de soude). $Sb^2O^3,NaO,C^8H^4O^{10}$, HO. — Ce sel forme des cristaux déliquescents, que l'on obtient en faisant bouillir une dissolution de bitartrate de soude dans laquelle on a ajouté de l'oxyde, du sulfure ou de l'oxychlorure d'antimoine. La liqueur est filtrée pendant qu'elle est chaude, et abandonnée au refroidissement.

Tartrate d'antimoine et d'ammoniaque (émétique d'ammoniaque). AzH^3, $HO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10},HO$. — L'émétique d'ammoniaque cristallise sous deux formes différentes.

Pour l'obtenir, on ajoute de l'oxyde d'antimoine dans une dissolution de bitartrate d'ammoniaque. La liqueur est portée à l'ébullition, filtrée après quelque temps, puis abandonnée à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors de beaux octaèdres rhomboïdaux d'émétique d'ammoniaque. Ces cristaux sont efflorescents à l'air et solubles dans l'eau. Ils dégagent

de l'ammoniaque quand on les soumet à une faible élévation de température. Après avoir donné ces premiers cristaux, les eaux mères de l'émétique d'ammoniaque en laissent déposer d'autres dont la forme est différente. Ce sont des prismes droits rhomboïdaux, hémiédriques. Ces cristaux s'effleurissent plus facilement à l'air que les premiers ; ils perdent 15 pour 100 d'eau environ à 100°.

Tartrate d'antimoine et de lithine (*émétique de lithine*). — Ce sel est gélatineux au moment de sa formation, mais il devient bientôt cristallin.

Tartrate d'antimoine et de baryte (*émétique de baryte*). $Sb^2O^3,BaO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en paillettes ; il perd de l'eau quand on le chauffe, et prend la composition suivante : $Sb^2O^3,BaO,C^8H^2O^8$.

On l'obtient en versant un sel de baryte dans une dissolution d'émétique.

Tartrate d'antimoine et de strontiane (*émétique de strontiane*). $Sb^2O^3,StO,C^8H^4O^{10}$. — L'émétique de strontiane forme de petits cristaux prismatiques, anhydres, très peu solubles dans l'eau, et assez solubles dans l'azotate de strontiane.

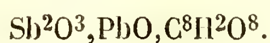
On le prépare en versant une dissolution saturée d'émétique ordinaire dans une dissolution d'azotate de strontiane.

Combinaison d'émétique de strontiane et d'azotate de strontiane. $(Sb^2O^3,StO,C^8H^4O^{10}),(StO,AzO^5),HO$. — Cette combinaison forme de gros cristaux qui sont très solubles dans l'eau. La dissolution de ces cristaux se décompose par l'ébullition, et laisse déposer de l'émétique de strontiane.

On obtient ce sel en faisant digérer à une douce température, dans 2 parties d'eau, un excès d'émétique de strontiane avec 1 partie d'azotate de strontiane. (M. Kessler.)

Tartrate d'antimoine et de chaux (*émétique de chaux*). — Ce sel se forme quand on verse une dissolution d'émétique dans un sel de chaux.

Tartrate d'antimoine et de plomb (*émétique de plomb*). $Sb^2O^3,PbO,C^8H^4O^{10}$. — L'émétique de plomb est blanc et pulvérulent. Il perd 2 équivalents d'eau à 230°, et prend la composition suivante :



$$Sb^2O^3,PbO,C^8H^2O^8.$$

On l'obtient en versant une dissolution d'émétique de potasse dans une dissolution d'acétate de plomb.

Tartrate d'antimoine et de peroxyde d'uranium. $Sb^2O^3,U^2O^3,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce tartrate double est jaune; il cristallise en aiguilles soyeuses. Lorsqu'on le chauffe à 200°, il se modifie et prend la composition suivante : $Sb^2O^3,U^2O^3,C^8H^2O^8$.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'émétique dans une dissolution d'azotate de peroxyde d'uranium, et l'on redissout dans l'eau bouillante le précipité gélatineux qui s'est formé.

Tartrate d'antimoine et d'argent (émétique d'argent). $Sb^2O^3,AgO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel est blanc et pulvérulent. Lorsqu'on le chauffe à 200°, il perd 4 pour 100 d'eau environ, et devient : $Sb^2O^3,AgO,C^8H^2O^8$.

L'émétique d'argent se produit quand on mélange des dissolutions d'émétique et d'azotate d'argent.

Les bitartrates alcalins se combinent avec quelques acides faibles, et forment des sels doubles analogues aux émétiques.

Ces divers sels doubles, soumis à l'action de la chaleur, perdent 2 équivalents d'eau, et prennent une composition correspondant à celle des émétiques desséchés à 200°.

Nous examinerons successivement ces différents composés.

Combinaisons de l'acide borique avec les bitartrates alcalins.

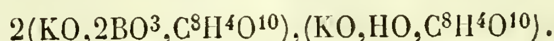
Tartroborate de potasse (crème de tartre soluble). $KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}$ (à 100°). — Ce sel est blanc et amorphe. Lorsqu'on le chauffe à 280°, il perd 2 équivalents d'eau et devient : $KO,2BO^3,C^8H^2O^8$. Il est soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

La crème de tartre soluble se prépare de la manière suivante : on dissout 1 partie d'acide borique et 2 parties de crème de tartre dans 24 parties d'eau environ, et l'on évapore la liqueur à sec.

La crème de tartre soluble ainsi obtenue est généralement mélangée avec de l'acide borique ; mais on enlève cet excès d'acide en lavant le résidu avec de l'alcool.

Le tartroborate de potasse est employé en médecine comme purgatif, et dans le traitement de certains ulcères.

La crème de tartre soluble s'unit au bitartrate de potasse, et forme une combinaison qui peut se représenter par :

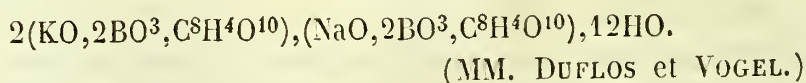


$$2(KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),(KO,HO,C^8H^4O^{10}).$$

Tartroborate de soude. — Ce sel s'obtient en évaporant à sec une dissolution aqueuse de 2 parties de bitartrate de soude dans laquelle on a ajouté 1 partie d'acide borique.

On obtient des sels gommeux et déliquescents en combinant le borax ou le borate d'ammoniaque avec le bitartrate de soude.

Le tartroborate de soude peut se combiner avec la crème de tartre soluble, et former un composé auquel on assigne la formule suivante :



$$2(KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),(NaO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),12HO.$$

(MM. DUFLOS et VOGEL.)

Tartroborate de chaux. — Ce sel se forme quand on verse du chlorure

de calcium dans une dissolution de crème de tartre soluble, neutralisée par l'ammoniaque ; il est alors combiné avec du tartrate de chaux.
(M. Wittstein.)

Combinaisons de l'acide arsénieux avec les bitartrates alcalins.

Tartro-arsénite de potasse. — Ce sel est cristallin ; on l'obtient par une méthode semblable à celle qu'on emploie pour préparer le tartro-arsénite d'ammoniaque.

Le *tartro-arsénite de soude* s'obtient de la même manière.

Tartro-arsénite d'ammoniaque. $AsO^3,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel forme de gros cristaux qui sont efflorescents à l'air. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide arsénieux en poudre dans une dissolution bouillante de bitartrate d'ammoniaque, et l'on maintient longtemps la liqueur en ébullition. On filtre ensuite et l'on évapore ; il se dépose d'abord des croûtes cristallines de bitartrate d'ammoniaque, qui sont souillées par de l'acide arsénieux ; puis, quand la liqueur est très concentrée, des cristaux volumineux de tartro-arsénite d'ammoniaque.

Combinaisons de l'acide arsénique avec la crème de tartre.

Tartro-arséniate de potasse. $KO,AsO^5,C^8H^4O^{10},5HO$.— Ce tartrate double se présente sous la forme d'une poudre cristalline, très soluble dans l'eau. La dissolution de ce sel se décompose spontanément, et abandonne du bitartrate de potasse.

Le tartro-arséniate de potasse laisse dégager à 100° ses 5 équivalents d'eau de cristallisation, et ne peut subir de nouvelles pertes d'eau sans s'altérer complétement.

Pour obtenir du tartro-arséniate de potasse, on dissout 1 partie d'acide arsénique et 1 partie de crème de tartre dans 6 parties d'eau. On fait ensuite chauffer la liqueur ; le tartro-arséniate de potasse se précipite par l'ébullition.

On peut aussi précipiter le tartro-arséniate de potasse en ajoutant de l'alcool dans la liqueur, laver le précipité avec de l'alcool et le faire sécher à l'air. (Pelouze.)

L'acide antimonique peut également se combiner avec le bitartrate de potasse. (Fremy.)

Tartrate de cuivre. $(CuO)^2,C^8H^4O^{10},6HO$. — Le tartrate de cuivre est cristallin et d'un vert clair. Ce sel se dissout dans l'acide azotique et dans la potasse. Il est insoluble dans l'acide tartrique.

On l'obtient en versant une dissolution de tartrate de potasse dans une dissolution d'azotate ou de sulfate de cuivre.

Tartrate de cuivre et de potasse. — Le tartrate de cuivre et de potasse forme de gros cristaux bleus.

Ce sel se produit quand on fait bouillir une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'oxyde ou du carbonate de cuivre.

Tartrate basique de cuivre et de soude. $(CuO)^3,NaO,C^8H^4O^{10},7HO$ (?). — Ce sel est cristallin et soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on fait bouillir une dissolution de carbonate de soude dans laquelle on a ajouté du tartrate de cuivre, puis après avoir filtré la liqueur, on la soumet à l'évaporation.

Tartrate basique de protoxyde d'uranium. $(UO)^3,C^8H^4O^{10},HO$ (à 100°). — Ce tartrate offre l'aspect d'une poudre d'un vert grisâtre. Lorsqu'on le dessèche à 100°, il perd 11 pour 100 d'eau environ. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

La dissolution chlorhydrique de ce sel est précipitée par l'ammoniaque, à moins qu'elle ne contienne de l'acide tartrique.

Le précipité formé par l'ammoniaque est soluble dans l'acide tartrique et ne se dépose pas quand on ajoute un alcali dans la liqueur.

Il se dissout aussi dans la crème de tartre et forme une liqueur brune qui dépose une masse amorphe quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

On obtient le tartrate basique de protoxyde d'uranium en versant une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de protochlorure d'uranium.

Tartrate neutre de peroxyde d'uranium. $(U^2O^3)^2,C^8H^4O^{10},2HO$ et 8HO. — Le tartrate neutre de peroxyde d'uranium cristallise avec des quantités d'eau variables. Le sel qui se dépose d'une liqueur concentrée par la vaporisation renferme 2 équivalents d'eau. Les cristaux qui se sont formés dans une liqueur concentrée dans le vide contiennent 8 équivalents d'eau.

Lorsqu'on soumet à une température de 150° les cristaux obtenus dans le vide, ils perdent 6 équivalents d'eau.

Le tartrate neutre de peroxyde d'uranium se prépare en faisant dissoudre du peroxyde d'uranium dans l'acide tartrique.

Tartrate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc et cristallin. Il ne se dissout pas dans l'eau froide, et se décompose quand on le traite par l'eau bouillante. On le produit en versant une dissolution d'acide tartrique ou de tartrate de potasse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure.

Tartrate de protoxyde de mercure et de potasse. — Ce tartrate cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'acide azotique étendu.

On obtient le tartrate double de protoxyde de mercure et de potasse,

en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'oxyde ou du tartrate de protoxyde de mercure.

Tartrate de peroxyde de mercure. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique étendu.

Il se forme quand on précipite de l'azotate ou de l'acétate de mercure par de l'acide tartrique ou du tartrate de soude.

Tartrate de peroxyde de mercure et de potasse. — Ce tartrate double est cristallin et peu soluble dans l'eau.

On l'obtient en faisant digérer de l'oxyde de mercure avec une dissolution de crème de tartre.

Plusieurs sels de mercure se forment quand on traite le chloramidure de mercure (*précipité blanc*) par une dissolution de crème de tartre.

Tartrate de mercure et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise en prismes. Il est soluble dans l'eau.

On le produit en faisant bouillir une dissolution de bitartrate d'ammoniaque, dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure.

Un *tartrate de mercure ammoniacal* blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau, se produit quand on traite le tartrate de mercure par l'ammoniaque.

Le même sel se forme quand on fait chauffer une dissolution de tartrate neutre d'ammoniaque dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure.

Tartrate d'argent $(AgO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel peut être obtenu à l'état amorphe ou à l'état cristallin.

Le tartrate d'argent noircit à la lumière. Lorsqu'on le chauffe, il dégage de l'acide carbonique, de l'acide pyrotartrique, et laisse un résidu d'argent métallique.

Quand on soumet le tartrate d'argent sec à l'action d'un courant de chlore, il se forme du chlorure d'argent et l'on obtient des produits empyreumatiques.

Si l'on fait agir le chlore sur du tartrate d'argent mis en suspension dans de l'eau, il se dégage de l'acide carbonique; de l'acide tartrique est mis en liberté, et il se précipite du chlorure d'argent.

Le tartrate d'argent est très peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution ammoniacale de tartrate d'argent, ce sel se décompose; l'argent métallique est régénéré, et il se forme un tartrate d'ammoniaque particulier, qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Le tartrate d'argent se forme quand on mélange des dissolutions de sel de Seignette et d'azotate d'argent. Si le mélange a été fait à froid, le

tartrate d'argent se dépose sous la forme d'un précipité blanc caillebotté. Si l'on verse peu à peu une dissolution chaude et assez concentrée de sel de Seignette dans une dissolution chaude et étendue d'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre, il se dépose après quelque temps un tartrate d'argent cristallisé en paillettes brillantes.

Tartrate de palladium. — Ce sel est le précipité jaune clair que l'on obtient en versant un tartrate alcalin dans une dissolution d'azotate de palladium.

Produits de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique.

L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts, vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique, et celles que nous avons examinées avec détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu, en effet, que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, et qui, pour produire des sels neutres, prennent une proportion de base égale à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés. (Fremy.)

En outre, l'acide tartrique, soumis à l'action d'une température de 170°, entre en fusion et se transforme, sans rien perdre de son poids, en deux nouveaux acides isomériques qui ont été nommés : *acide métatartrique* et *acide isotartrique*. (MM. Laurent et Gerhardt.)

Acide métatartrique. $C^8H^4O^{10},2HO$. — L'acide métatartrique offre l'aspect d'une masse vitreuse; il est déliquescent à l'air et soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe il entre en fusion.

L'acide métatartrique, liquéfié par l'action de la chaleur, dévie vers la droite la lumière polarisée. Cette action s'affaiblit avec la température, et lorsque l'acide est parfaitement refroidi, le sens de la déviation est sensiblement dirigé vers la gauche.

L'acide métatartrique a la même capacité de saturation que l'acide tartrique.

Les métatartrates se distinguent des tartrates correspondants par leur forme cristalline et leur plus grande solubilité dans l'eau.

Les métatartrates en dissolution aqueuse se transforment par l'ébullition en tartrates ordinaires.

Bimétartrate de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles prismatiques : il est très soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on neutralise de l'acide métatartrique par de la potasse et l'on ajoute de l'alcool dans la liqueur. Le bimétatartrate de potasse se dépose alors en gouttelettes huileuses, incolores, qui se prennent lentement en une masse cristalline.

Le *bimétatartrate d'ammoniaque* ressemble beaucoup au sel précédent ; on le prépare de la même manière.

Les *métatartrates de baryte et de chaux* se forment quand on verse une dissolution de bimétatartrate d'ammoniaque dans un sel de baryte ou de chaux. (MM. Laurent et Gerhardt.)

Acide isotartrique. $C^8H^5O^{11},HO$. — L'acide isotartrique paraît être monobasique.

Les isotartrates neutres ont la même composition que les bitartrates ordinaires. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Quand on fait bouillir la dissolution d'un isotartrate, elle devient acide et le sel se transforme en un mélange de tartrate et de métatartrate.

Isotartrate de potasse. $KO,C^8H^5O^{11}$. — Ce sel a l'aspect d'une huile ; il est incristallisable et déliquescent. On l'obtient directement par l'action de la potasse sur l'acide tartrélique.

L'isotartrate de potasse se transforme par l'action de la chaleur en bimétatartrate de potasse.

L'*isotartrate d'ammoniaque* a beaucoup d'analogie avec le sel précédent.

L'*isotartrate de plomb* est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Ce sel est fort peu stable et se décompose par de simples lavages.

L'*isotartrate d'argent* est blanc et peu soluble dans l'eau.

(MM. Laurent et Gerhardt.)

Acide tartralique. $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$. — L'acide tartrique, chauffé dans une étuve dont la température est maintenue à 190°, entre d'abord en fusion, puis dégage de l'eau et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide tartralique*. Cet acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$ et diffère de l'acide tartrique $C^8H^4O^{10},2HO$ par 1/2 équivalent d'eau. Ses propriétés sont également différentes de celles de l'acide tartrique. Il est déliquescent et incristallisable, et ne forme pas de bisel peu soluble lorsqu'on le combine avec la potasse.

Dans son contact avec les bases, il prend 1 équivalent 1/2 de base pour former des sels neutres. On doit donc considérer l'acide tartralique comme un acide sesquibasique. Les tartralates diffèrent essentiellement des tartrates par toutes leurs propriétés. C'est ainsi que les tartralates de chaux, de baryte et de strontiane sont solubles dans l'eau, tandis que les tartrates correspondants sont insolubles.

Les tartralates se transforment facilement en tartrates. Quand on les

traite en effet par une base en excès, ils donnent bientôt des tartrates dont ils ne diffèrent que par 1/2 équivalent de base.

Lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, ils se décomposent encore en un tartrate et en acide tartrique qui reste en dissolution dans l'eau. (Fremy.)

Acide tartrélique. $C^8H^4O^{10},HO$. — Si l'on continue à chauffer l'acide tartralique à 200°, il perd 1/2 équivalent d'eau et se transforme en un nouvel acide, l'*acide tartrélique*, qui a pour formule : $C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide tartrélique est déliquescent et incristallisable comme l'acide précédent ; il ne prend que 1 équivalent de base pour former des sels neutres. On peut facilement le distinguer de l'acide tartralique au précipité sirupeux qu'il forme dans les acétates de baryte, de strontiane et de chaux, tandis que l'acide tartralique ne précipite pas ces sels.

L'acide tartrélique et les tartrélates se transforment en acide tartrique et en tartrates dans les mêmes circonstances que l'acide tartralique et les tartralates. (Fremy.)

Acide tartrique anhydre. $C^8H^4O^{10}$. — L'acide tartrique anhydre a été découvert en même temps que les acides tartralique et tartrélique.

Si l'on chauffe avec précaution l'acide tartrélique, il perd encore 1 équivalent d'eau, et se change en une masse blanche insoluble dans l'eau, qui est l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$.

La préparation de l'acide tartrique anhydre pur et parfaitement blanc exige certaines précautions que nous allons indiquer.

On introduit dans une petite capsule de porcelaine 3 ou 4 grammes d'acide tartrique très pur que l'on a préalablement pulvérisé. On place cette capsule sur un petit fourneau dans lequel on a mis quatre ou cinq charbons ; l'acide tartrique entre rapidement en fusion, puis en ébullition, se colore en jaune, devient visqueux et finit par se transformer en une masse visqueuse, qui se boursoufle considérablement et forme dans la capsule une sorte de champignon.

Pour obtenir une quantité notable d'acide tartrique anhydre, on doit pousser l'action de la chaleur jusqu'à ce que la partie de l'acide qui se trouve en contact avec les parois de la capsule se trouve complétement carbonisée. Cette première partie de l'opération doit à peine durer trois ou quatre minutes ; si l'acide tartrique restait plus longtemps soumis à l'action de la chaleur, on aurait un acide tartrique anhydre coloré en jaune, tandis qu'il doit être tout à fait blanc. Alors on détache la masse, on enlève avec soin les points qui ont été noircis, et on la traite par de l'eau qui dissout l'acide tartrélique non modifié, et laisse, sous forme spon-

gieuse, l'acide tartrique anhydre. On lave cet acide à l'eau, puis à l'alcool, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne soient plus acides, et on le dessèche dans le vide ou à l'étuve.

On peut, du reste, transformer complétement l'acide tartrique cristallisé en acide anhydre, en chauffant pendant plusieurs heures de l'acide tartrique cristallisé dans une étuve dont la température a été portée à 190°.

L'acide tartrique anhydre est amorphe et insoluble dans l'eau. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'eau ou de l'air humide, il s'hydrate en passant successivement par les états intermédiaires d'acide tartralique et d'acide tartrélique, et finit par reconstituer l'acide tartrique ordinaire $C^8H^4O^{10},2HO$.

Cette transformation est assez longue lorsqu'elle se fait à la température ordinaire ; elle est au contraire très rapide quand on fait intervenir l'influence de la chaleur. (Fremy.)

Les corps que nous venons d'examiner constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique ; les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique dans leur contact avec l'eau, tandis que les acides dont il nous reste à parler, et qui forment la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique, et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

Acide pyrotartrique liquide, ou acide pyruvique. $C^6H^3O^5,HO$. — Cet acide s'obtient en distillant à 200° au bain d'huile de l'acide tartrique dans une petite cornue de verre. La liqueur acide qui se condense consiste en un mélange d'acide acétique et d'acide pyruvique ; on sépare ces deux acides au moyen de l'oxyde de plomb, qui forme avec l'acide pyruvique un sel moins soluble qu'avec l'acide acétique.

L'acide pyruvique se présente avec l'aspect d'un sirop épais, incristallisable, d'une saveur à la fois acide et amère. En rapprochant la formule de l'acide pyruvique $C^6H^3O^5,HO$ de celle qui représente l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$, on voit que ce dernier acide a perdu 2 équivalents d'acide carbonique, pour se changer en acide pyruvique.

Les pyruvates ont pour formule générale : $MO,C^6H^3O^5$.

Les pyruvates obtenus à froid sont généralement cristallins ; ceux qui ont été préparés à chaud sont gommeux.

Quelques sels cristallins sont transformés en sels gommeux par une simple élévation de température.

Plusieurs pyruvates se dissolvent dans l'eau ; ils sont à peine solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Lorsqu'on verse un sel de fer au minimum dans la dissolution d'un

pyruvate, la liqueur se colore immédiatement en rouge. Cette réaction est caractéristique.

Pyruvate de potasse. — Le pyruvate de potasse, préparé à froid, se présente sous la forme de paillettes brillantes. Le sel obtenu à chaud offre l'aspect d'une masse gommeuse et déliquescente.

Pyruvate de protoxyde de fer. — Ce sel se présente sous la forme de grains cristallins couleur de chair, ou en une masse gommeuse d'un rouge foncé.

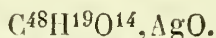
Pyruvate de plomb. — Ce sel est blanc ; on peut l'obtenir à l'état cristallin.

Acide ménique. $C^{48}H^{19}O^{14},HO$. — L'acide pyruvique se transforme par la distillation en une masse noire qui, entre autres produits, renferme un acide particulier appelé *acide ménique.*

L'acide ménique est brun ; il est presque insoluble dans l'eau et décompose les carbonates et les acétates alcalins.

Les ménates sont colorés en noir, et fort peu solubles dans l'eau.

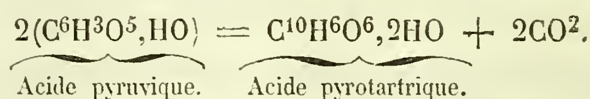
Le ménate d'argent paraît avoir la formule suivante :



$$C^{48}H^{19}O^{14},AgO.$$

(BERZELIUS.)

Acide pyrotartrique. $C^{10}H^{6}O^{6},2HO$. — Cet acide est un des produits de la distillation de l'acide tartrique ; il se forme aussi quand on distille le bitartrate de potasse. L'acide pyrotartrique solide diffère de l'acide pyruvique par de l'acide carbonique :



$$\underbrace{2(C^{6}H^{3}O^{5},HO)}_{\text{Acide pyruvique.}} = \underbrace{C^{10}H^{6}O^{6},2HO}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + 2CO^{2}.$$

Cet acide cristallise en prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales. Ces cristaux sont blancs, très acides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; ils fondent à 110° et se volatilisent vers 150°.

Quand on distille l'acide tartrique avec de la mousse de platine, la production de l'acide pyrotartrique est plus facile, et se fait d'une manière plus nette que lorsqu'on opère la distillation de l'acide seul. (MM. Millon et Reiset.)

L'acide pyrotartrique étant bibasique, les pyrotartrates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{10}H^{6}O^{6}$, les pyrotartrates acides $MO,HO,C^{10}H^{6}O^{6}$.

Pyrotartrate neutre de potasse. — Ce sel forme des cristaux feuilletés, très solubles dans l'eau et déliquescents.

Bipyrotartrate de potasse. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau. On les obtient de la manière suivante : Après

avoir saturé une dissolution d'acide pyrotartrique par du carbonate de potasse, on ajoute dans la liqueur une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée, puis on abandonne le tout à l'évaporation spontanée.

Les *pyrotartrates de baryte et de strontiane* sont cristallins et solubles dans l'eau.

Le *pyrotartrate de fer* est de couleur rouge. Pour l'obtenir, on fait dissoudre du fer dans de l'acide pyrotartrique, puis on ajoute de l'eau ou de l'alcool dans la liqueur.

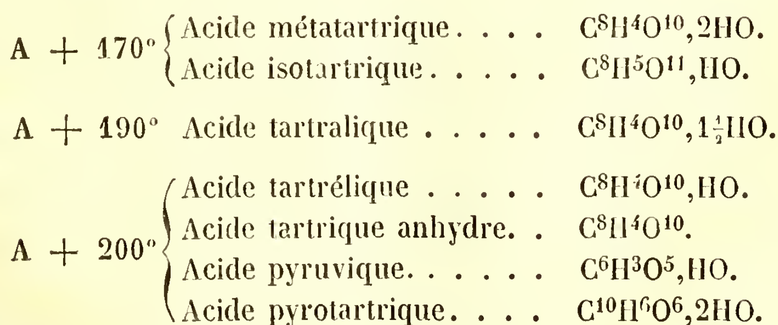
Acide pyrotartrique anhydre. $C^{10}H^6O^6$. — L'acide pyrotartrique anhydre est un liquide oléagineux, incolore, inodore à + 20°, dont la saveur, douce d'abord, devient ensuite âcre et acide, et qui est parfaitement neutre au papier de tournesol. La densité de l'acide pyrotartrique anhydre est supérieure à celle de l'eau. Lorsqu'on le chauffe, il prend à + 40° une odeur de vinaigre, et entre en ébullition vers 230°.

L'acide pyrotartrique anhydre se dissout dans l'alcool; l'eau le précipite de cette dissolution et le convertit ensuite en acide pyrotartrique hydraté et cristallisé.

Les alcalis en dissolution transforment l'acide pyrotartrique anhydre en pyrotartrates alcalins hydratés.

Pour produire de l'acide pyrotartrique anhydre, on distille un mélange d'acide pyrotartrique ordinaire et d'acide phosphorique vitreux.

En résumé, l'acide tartrique, soumis à l'influence de la chaleur, subit les transformations suivantes :



A + 170°	Acide métatartrique	$C^8H^4O^{10},2HO$.
	Acide isotartrique	$C^8H^5O^{11},HO$.
A + 190°	Acide tartralique	$C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$.
A + 200°	Acide tartrélique	$C^8H^4O^{10},HO$.
	Acide tartrique anhydre. .	$C^8H^4O^{10}$.
	Acide pyruvique.	$C^6H^3O^5,HO$.
	Acide pyrotartrique. . . .	$C^{10}H^6O^6,2HO$.

ACIDE NITROTARTRIQUE.

L'acide nitrotartrique forme des cristaux soyeux qui sont enchevêtrés les uns dans les autres. Il est très peu stable, et se décompose spontanément à l'air en dégageant des vapeurs blanches d'acide azotique.

Pour le préparer, on dissout de l'acide tartrique en poudre dans de l'acide azotique monohydraté, puis on ajoute dans la liqueur un égal volume d'acide sulfurique. Il se précipite aussitôt une masse blanche ressemblant à de l'empois d'amidon : c'est de l'acide nitrotartrique impur.

Ce produit est placé sur des plaques de porcelaine dégourdie, qui absorbent l'acide sulfurique dont il est imprégné. On le fait ensuite dissoudre dans l'eau tiède et cristalliser en refroidissant la liqueur à 0°. Les cristaux, pressés dans un entonnoir, abandonnent une assez grande quantité d'eau mère ; on achève de les dessécher en les exprimant dans du papier buvard.

Acide tartronique. $C^6H^4O^{10}$. — La dissolution d'acide nitrotartrique se décompose à quelques degrés au-dessus de zéro, et dégage pendant plusieurs jours de l'acide carbonique et du bi-oxyde d'azote. Si, lorsque cette action s'est arrêtée, on chauffe la liqueur à 40° ou 50°, il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique pur, et l'acide nitrotartrique se transforme en acide oxalique. Mais si l'on a le soin, en chauffant, de ne pas dépasser la température de 30°, la liqueur laisse à peine dégager quelques bulles de gaz, et donne un acide nouveau, l'*acide tartronique*, qui a pour formule : $C^6H^4O^{10}$.

L'acide tartronique forme des prismes volumineux, qui tantôt restent transparents à l'air, tantôt deviennent opaques et prennent une texture fibreuse. Ces cristaux fondent à 175°, dégagent des produits gazeux, et laissent un résidu amorphe et peu soluble dans l'eau (*glycollide*, $C^4H^2O^4$).

Si on les soumet à une distillation rapide, ils produisent un nouvel acide cristallin, peu volatil et à peine soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de l'acide tartronique n'est pas altérée par l'ébullition. Elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorure de baryum, de strontium et de fer, de sulfate de magnésie ou de cuivre ; mais elle forme un précipité dans les azotates de plomb, d'argent ou de mercure, et dans les acétates de baryte, de chaux ou de cuivre.

L'acide tartronique forme avec l'ammoniaque : 1° un sel neutre dont la dissolution précipite les chlorures de baryum et de strontium ; 2° un sel acide qui cristallise en prismes.

Le sel d'argent présente la composition suivante : $(AgO)^2,C^6H^2O^8$.

(M. Dessaignes.)

TARTRAMIDE. $C^8H^8Az^2O^8$.

C^8	600,00	32,43
H^8	100,00	5,40
Az^2	350,00	18,91
O^8	800,00	43,26
	1850,00	100,00

La tartramide est cristallisable. Les cristaux qui ont pris naissance dans une liqueur légèrement ammoniacale offrent des facettes hémiédriques ; mais ceux qui se sont formés dans une dissolution aqueuse pure, sont rarement hémiédriques.

La tartramide agit sur le plan de polarisation des rayons lumineux.

La tartramide droite et la tartramide gauche s'unissent toutes deux à la malamide active, et forment des combinaisons qui ne diffèrent entre elles que par leur forme cristalline et leur solubilité.

Pour produire la tartramide, on fait agir l'ammoniaque sur l'éther tartrique. (M. Demondésir.)

ACIDE TARTRAMIQUE. $C^8H^7AzO^{10}$.

C^8	600,00	32,21
H^7	87,50	4,69
Az	175,00	9,39
O^{10}	1000,00	53,71
	1862,50	100.00

L'acide tartramique s'obtient en décomposant par les alcalis l'éther tartramique, qui se produit quand on traite l'éther tartrique par l'alcool ammoniacal.

Tartramate d'ammoniaque. — Le tartramate d'ammoniaque est liquide, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le tartramate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, perd de l'eau et se transforme en une masse solide et cristalline.

La dissolution de tartramate d'ammoniaque ne trouble pas le chlorure de calcium, mais on obtient un précipité en ajoutant de l'alcool dans le mélange de ces deux sels.

Pour produire le tartramate d'ammoniaque, on soumet de l'acide tartrique anhydre, arrosé d'alcool, à l'influence d'un courant de gaz ammoniac sec; on obtient ainsi un mélange liquide qui se sépare en deux couches distinctes. Le tartramate d'ammoniaque se trouve dans la couche inférieure. (M. Demondésir.)

BIPYROTARTRAMIDE. $C^{10}H^5O^4AzH^2$.

C^{10}	750,00	53,09
H^7	87,50	6,19
O^4	400,00	28,31
Az	175,00	12,41
	1412,50	100,00

Cette substance cristallise en petites aiguilles ou en tables hexagonales. Elle est anhydre, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Lorsqu'on la chauffe, elle fond à 66°, émet de légères vapeurs vers 100° et bout à 280°, en subissant une altération partielle.

La bipyrotartramide forme avec l'oxyde de plomb un composé alcalin, d'un aspect gommeux, et qui renferme 67,73 pour 100 d'oxyde de plomb.

Pour obtenir la bipyrotartramide, on distille avec soin le bipyrotartrate d'ammoniaque ; le produit de cette opération est exprimé fortement et soumis à la cristallisation. (M. Arppe.)

ACIDE PARATARTRIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

Historique.

Cet acide a été découvert par M. Kestner, de Thann, qui lui avait donné le nom d'*acide thannique ;* ce nom fut remplacé par celui d'*acide paratartrique* lorsque Gay-Lussac et Berzelius eurent prouvé que l'acide thannique est isomérique avec l'acide tartrique.

Des recherches récentes, que l'on doit à MM. Biot et Pasteur, ont donné à l'acide paratartrique une importance théorique considérable.

Propriétés.

L'acide paratartrique, comparé à l'acide tartrique, présente dans l'ensemble de ses propriétés des analogies très remarquables. Ces deux acides ont en effet la même composition ; ils sont tous deux bibasiques, forment chacun deux séries de sels, des émétiques, et subissent, quand on les chauffe, une suite de décompositions du même genre.

Lorsqu'on soumet l'acide paratartrique à l'action de la chaleur, il perd successivement son eau de cristallisation, et produit une série de nouveaux acides qui, dans leur contact avec l'eau, régénèrent l'acide paratartrique cristallisé. Le premier acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$. On l'a nommé *acide paratartralique ;* il se décompose sous l'influence de la chaleur en *acide paratartrélique*, qui a pour composition $C^8H^4O^{10},HO$. Cet acide peut perdre encore un équivalent d'eau et donner l'*acide paratartrique anhydre* $C^8H^4O^{10}$. (Fremy.)

Les acides paratartralique, paratartrélique et paratartrique anhydre présentent la plus grande analogie avec les acides tartralique, tartrélique et tartrique anhydre; seulement les premiers, mis en présence de l'eau, régénèrent l'acide paratartrique, tandis que les seconds reproduisent l'acide tartrique.

L'acide paratartrique, soumis à la distillation, forme un acide pyrogéné liquide qui a pour composition $C^6H^3O^5,HO$, et qui paraît être le même que l'acide pyrogéné liquide produit par l'acide tartrique. Il donne, en outre, de l'acide pyrotartrique identique avec celui que fournit, dans les mêmes circonstances, l'acide tartrique.

L'acide paratartrique forme des prismes obliques à base rhomboïdale, qui ne sont pas hémiédriques et n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont efflorescents à l'air; ils contiennent 2 équivalents d'eau : un de ces équivalents peut se dégager à la température de 100°. Ils sont solubles dans l'eau et forment une dissolution qui précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium.

L'acide paratartrique diffère donc de l'acide tartrique par sa forme

cristalline, par l'absence de toute action sur la lumière polarisée, par sa plus grande solubilité dans l'eau, par le précipité qu'il forme dans les sels de chaux.

État naturel. — Préparation.

L'acide paratartrique se trouve combiné avec la potasse dans la crème de tartre des raisins des Vosges. Il n'y existe qu'en proportion très faible.

Pour l'extraire, on sature le mélange de bitartrate et de biparatartrate de potasse par du carbonate de soude, qui forme, avec l'acide tartrique, du tartrate double de potasse et de soude (sel de Seignette). Ce sel peut être séparé par des cristallisations, tandis que l'acide paratartrique reste dans les eaux mères à l'état de sel double de potasse et de soude. On précipite ce sel par du chlorure de calcium. Le paratartrate de chaux insoluble est décomposé par l'acide sulfurique. La liqueur abandonne, par l'évaporation, de beaux cristaux d'acide paratartrique.

On obtient de l'acide paratartrique cristallisé, en mélangeant des dissolutions d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche. (M. Pasteur.)

L'acide paratartrique se produit encore, par l'action de la chaleur, sur l'éther tartrique ou sur les tartrates de quinine et de cinchonine.

Pour préparer l'acide paratartrique au moyen du tartrate de cinchonine, on soumet ce sel, pendant six heures environ, à l'influence d'une température de 170°. Il noircit d'abord, s'altère lentement ensuite, et une partie de l'acide tartrique qu'il renferme se transforme en acide paratartrique. On traite alors la masse par de l'eau bouillante ; la liqueur est filtrée, et lorsqu'elle est refroidie, on y verse du chlorure de calcium, qui précipite immédiatement l'acide paratartrique à l'état de paratartrate de chaux. Ce sel est ensuite décomposé par l'acide sulfurique. (M. Pasteur.)

PARATARTRATES.

Les paratartrates ont une grande analogie avec les tartrates ; ils sont représentés par les mêmes formules :

$(MO)^2,C^8H^4O^{10}$, paratartrates neutres ;
$MO,HO,C^8H^4O^{10}$, paratartrates acides ;

mais les paratartrates cristallisés ne sont pas hémiédriques et n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

La dissolution des paratartrates précipite le sulfate de chaux. Cette propriété, qui démontre la grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer les paratartrates des tartrates : ces derniers, en effet, ne produisent aucun trouble dans le sulfate de chaux.

Quand on verse du chlorure de calcium dans la dissolution d'un paratartrate, on obtient un précipité blanc de paratartrate de chaux. Ce sel se dissout dans l'acide chlorhydrique et se précipite dès qu'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur. Si l'on répète la même expérience avec un tartrate, l'addition de l'ammoniaque dans la liqueur chlorhydrique ne produit pas immédiatement de précipité, et le tartrate de chaux ne se dépose que longtemps après, à l'état cristallin.

Paratartrate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$. — Le paratartrate de potasse se présente sous la forme de tables hexagonales.

Ce sel perd à 100° son eau de cristallisation; il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on verse de l'acide paratartrique ou un acide minéral dans une dissolution de paratartrate de potasse, il se produit un précipité de biparatartrate de potasse.

Pour obtenir le paratartrate de potasse, on neutralise une dissolution d'acide paratartrique par le carbonate de potasse, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Biparatartrate de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Les cristaux de ce sel sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et assez solubles dans les acides minéraux.

Le biparatartrate de potasse se prépare de la manière suivante : On dissout séparément dans de l'eau des poids égaux d'acide paratartrique; une de ces dissolutions est saturée par de la potasse, puis mélangée à la liqueur qui avait été mise en réserve.

Paratartrate de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux. (M. Pasteur.)

Paratartrate de soude. $(NaO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques anhydres, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Biparatartrate de soude. $NaO,HO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Le biparatartrate de soude se présente sous la forme de prismes dont les pans sont striés. Ces cristaux ont une saveur agréable, ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et perdent à 100° toute leur eau de cristallisation.

Pour obtenir le biparatartrate de soude, on fait dissoudre dans une petite quantité d'eau des équivalents égaux d'acide paratartrique et de paratartrate neutre de soude, puis on verse de l'alcool dans la liqueur. Le précipité qui se forme est mis ensuite en dissolution dans l'eau bouillante ; il cristallise par le refroidissement.

Paratartrate de soude et d'ammoniaque. — Le paratartrate de soude et

d'ammoniaque ne peut exister qu'en dissolution dans l'eau : si l'on cherche à faire cristalliser ce sel, il se dédouble en tartrate droit et en tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

Paratartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques qui perdent leur transparence à l'air en dégageant de l'ammoniaque. Ils sont très solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool.

Pour obtenir le paratartrate d'ammoniaque, on neutralise une dissolution d'acide paratartrique par de l'ammoniaque, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Biparatartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme de tables ou de prismes monocliniques.

On le prépare comme le biparatartrate de potasse.

Paratartrate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^{10},5HO$. — Le paratartrate de baryte se présente sous la forme d'une poudre cristalline. Ce sel perd son eau de cristallisation vers 200° ; il est insoluble dans la potasse, dans l'acide acétique, à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

Le paratartrate de baryte s'obtient en versant une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de baryte. Il se forme d'abord un précipité blanc, floconneux, qui se dissout dans un excès d'acide ; mais la liqueur se trouble bientôt après et laisse déposer des cristaux de paratartrate de baryte.

Paratartrate de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le paratartrate de strontiane est insoluble dans l'acide acétique, très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, et assez soluble dans l'acide chlorhydrique.

Ce sel s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, amorphe, quand on verse une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de strontiane.

Le paratartrate de strontiane cristallisé se produit lorsqu'on mélange des dissolutions de chlorure de strontium et de paratartrate de potasse.

Paratartrate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le paratartrate de chaux est tantôt amorphe, tantôt cristallin. Ce sel perd son eau de cristallisation à 100° ; il est insoluble dans l'acide acétique, à peine soluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer, on verse une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de chaux ; il se précipite aussitôt des flocons blancs de paratartrate de chaux, qui se dissolvent dans un excès d'acide ; mais la liqueur se trouble bientôt après et laisse déposer de fines aiguilles de paratartrate de chaux.

Le paratartrate de chaux cristallisé est insoluble dans l'acide paratartrique.

Paratartrate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^{10},10HO$. — Le paratartrate de magnésie cristallise sous la forme de prismes droits rhomboïdaux. Ces cristaux s'effleurissent à l'air ; ils perdent à 100° 8 équivalents d'eau de cristallisation, et ne laissent dégager les deux derniers équivalents qu'à 200°. Ils sont solubles dans l'eau, dans l'acide paratartrique, et insolubles dans l'alcool.

Le paratartrate de magnésie s'obtient en traitant à chaud le carbonate de magnésie par l'acide paratartrique, et en laissant refroidir lentement la liqueur.

Si la température s'abaissait brusquement, ou bien si la liqueur était soumise à une évaporation prolongée, le paratartrate de magnésie se déposerait à l'état pulvérulent.

Le carbonate de magnésie se dissout dans les biparatartrates alcalins, et forme des sels doubles incristallisables.

Paratartrate de manganèse. $(MnO)^2,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel forme de petits cristaux d'un blanc jaunâtre. Il est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et dans les alcalis. On peut le chauffer à 100° sans lui faire abandonner son eau de cristallisation.

Le paratartrate de manganèse se prépare en faisant agir l'acide paratartrique sur l'acétate de manganèse.

Paratartrate de peroxyde de fer. — Le paratartrate de peroxyde de fer est une masse amorphe de couleur brune. Ce sel est soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis.

Pour l'obtenir, on dissout du peroxyde de fer hydraté dans de l'acide paratartrique. La liqueur est filtrée pour séparer un sous-sel qui s'est formé en même temps ; on la soumet ensuite à l'évaporation.

Le paratartrate de peroxyde de fer se combine avec la potasse, et forme un sel double grenu, d'un bleu foncé. Ce sel est déliquescent à l'air et soluble dans l'acide paratartrique.

Paratartrate de chrôme. — Ce sel est cristallin, de couleur violette, et soluble dans l'eau.

On l'obtient en traitant l'oxyde de chrôme hydraté par l'acide paratartrique.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de paratartrate de chrôme, il se précipite un sous-sel violet. Ce sous-sel noircit en se desséchant ; il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout facilement dans une eau additionnée d'acide paratartrique.

Le paratartrate de chrôme forme avec la potasse un sel double, amorphe, d'un violet très foncé.

Paratartrate de zinc. — On obtient le paratartrate de zinc sous la forme d'aiguilles incolores, en faisant dissoudre du zinc dans de l'acide paratartrique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions d'acide paratartrique et d'acétate de zinc, il se produit un précipité gélatineux, blanc, de paratartrate de zinc, qui est très peu soluble dans l'eau et difficile à dessécher.

Paratartrate de cobalt. — Ce sel est cristallin et d'un rouge pâle. Il se dissout à peine dans l'eau pure, mais il est assez soluble dans une eau qui contient de l'acide paratartrique et dans une dissolution aqueuse de potasse caustique.

Le paratartrate de cobalt, en se dissolvant dans la potasse, colore la liqueur en violet. Cette liqueur n'est pas altérée par l'ébullition, et quand on l'étend d'eau, elle dépose une poudre d'un bleu sale.

Pour obtenir le paratartrate de cobalt, on dissout du protoxyde de cobalt nouvellement préparé dans de l'acide paratartrique, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Paratartrate de nickel. $(NiO)^2,C^8H^4O^{10},10HO$. — Le paratartrate de nickel forme des aiguilles vertes, qui s'effleurissent lentement à l'air. Ce sel est à peine soluble dans l'eau ; il se dissout mieux dans une eau contenant de l'acide paratartrique, dans la potasse caustique et dans le carbonate de soude.

Le paratartrate de nickel se prépare de la manière suivante : on ajoute de l'acide paratartrique dans une dissolution d'acétate de nickel, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Paratartrate d'étain. — Le paratartrate d'étain forme des cristaux qui sont très solubles dans l'eau.

Paratartrate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^{10}$ (à 100°). — Ce sel se présente sous la forme de grains cristallins ou d'aiguilles brillantes. Il est soluble dans une dissolution bouillante d'acide paratartrique.

Pour obtenir le paratartrate de plomb, on verse goutte à goutte une dissolution d'acide paratartrique dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb. Chaque goutte d'acide produit un précipité blanc, qui disparaît presque aussitôt; mais à mesure qu'on ajoute de l'acide, ce précipité se dissout moins facilement et finit par devenir persistant. On abandonne alors la liqueur à elle-même; le paratartrate de plomb cristallise par le refroidissement.

Paratartrate d'antimoine. — Ce sel a beaucoup d'analogie avec le tartrate d'antimoine.

Paratartrate d'antimoine et de potasse. $Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel a la même composition que l'émétique. Il cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux terminés par les facettes d'un octaèdre surbaissé. Ces cristaux, desséchés à 100°, laissent encore dégager 5 pour 100 d'eau environ à 260°.

Pour obtenir le paratartrate d'antimoine et de potasse, on fait bouillir une dissolution de biparatartrate de potasse dans laquelle on a ajouté de l'oxyde d'antimoine. La liqueur est filtrée, puis abandonnée à elle-même. Le paratartrate d'antimoine et de potasse cristallise par le refroidissement.

Combinaisons de l'acide borique avec les biparatartrates alcalins.

Paratartroborate de potasse. — Ce sel présente l'aspect d'une masse blanche, dont la texture paraît être cristalline, qui est friable, rougit le tournesol, et se dissout facilement dans l'eau.

On l'obtient en faisant dissoudre dans de l'eau 1 partie d'acide borique avec 2 parties de biparatartrate de potasse, et en évaporant la liqueur au bain-marie.

Le borax forme, avec les biparatartrates de potasse ou de soude, des composés déliquescents. (M. Frésénius.)

Combinaisons de l'acide arsénieux avec les biparatartrates alcalins.

Paratartro-arsénite de potasse. $KO,AsO^3,C^8H^4O^{10},3HO$. — Ce sel forme des cristaux dont l'éclat rappelle celui de la nacre. Lorsqu'on le chauffe, il perd 4 pour 100 d'eau environ à 100°, devient anhydre à 170°, et commence à se décomposer vers 255°. Le sel anhydre se dissout sans altération dans l'eau bouillante; mais il se décompose dès qu'on évapore la liqueur.

Le paratartro-arsénite de potasse se prépare de la manière suivante : On traite une dissolution chaude de paratartrate neutre de potasse,

d'abord par de l'acide arsénieux, ensuite par de l'acide paratartrique, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que le paratartro-arsénite de potasse se soit produit en quantité suffisante et en présence d'un grand excès de biparatartrate de potasse. On évapore ensuite la liqueur, qui dépose séparément le sel double et l'excès de biparatartrate de potasse.

Paratartro-arsénite de soude. $NaO,AsO^3,C^8H^4O^{10},5HO$. — Le paratartro-arsénite de soude forme des cristaux volumineux d'un éclat nacré. Ce sel perd 4 équivalents d'eau de cristallisation à 100°. Le cinquième équivalent ne se dégage qu'à 130°. Il est assez soluble dans l'eau.

On le prépare comme le sel précédent.

Paratartro-arsénite d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),AsO^3,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel forme de petits cristaux efflorescents à l'air et solubles dans l'eau.

Quand on évapore une dissolution de paratartro-arsénite d'ammoniaque, ce sel se décompose en acide arsénieux et en biparatartrate d'ammoniaque.

Le paratartro-arsénite d'ammoniaque s'obtient comme les deux paratartrates doubles précédents. (M. Werther.)

Paratartrate de protoxyde de cuivre. — Le paratartrate de protoxyde de cuivre forme des prismes rhomboïdaux incolores. Ce sel s'oxyde à l'air et se convertit en un paratartrate basique de peroxyde de cuivre. Il est soluble dans l'eau, et surtout dans l'eau chaude.

Pour obtenir le paratartrate de protoxyde de cuivre, on fait digérer pendant quelque temps, dans un flacon bien fermé, du protoxyde de cuivre avec de l'acide paratartrique.

Paratartrate de bi-oxyde de cuivre. — Un sel d'un vert pâle et cristallisé en tables s'obtient quand on abandonne à lui-même un mélange fait à chaud de dissolutions concentrées d'acide paratartrique et de sulfate de cuivre.

Un paratartrate de cuivre $(CuO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$, d'un bleu pâle et cristallisé en aiguilles, se dépose quand on verse de l'acide paratartrique dans une dissolution étendue d'acétate de cuivre. Ce paratartrate de cuivre perd à 100° son eau de cristallisation ; il est à peine soluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. La dissolution chlorhydrique de paratartrate de cuivre prend une teinte d'un beau bleu quand on y verse de la potasse, et ne se décolore pas par l'ébullition.

Les paratartrates alcalins forment un précipité vert dans les sels de cuivre.

Le paratartrate de cuivre est soluble dans la soude caustique.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution étendue de paratartrate de cuivre dans de la soude caustique, il se précipite un sel bleu cristallisé

en octaèdres. Si la dissolution de paratartrate de cuivre dans la soude caustique est saturée, l'addition de l'alcool détermine la précipitation de cristaux aciculaires d'un bleu foncé, qui s'attachent aux parois du vase pendant que le fond se recouvre de tables d'un bleu clair. Malgré les différences d'aspect qu'ils présentent, ces cristaux ont la même composition ; ils contiennent $(NaO)^2,(CuO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. Ils sont solubles dans l'eau, et déposent de l'oxyde de cuivre sous l'influence des dissolutions alcalines bouillantes.

Le paratartrate de cuivre se dissout à chaud dans une dissolution de carbonate de soude.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution de paratartrate de cuivre dans le carbonate de soude, on obtient un précipité bleu qui paraît être un paratartrate basique de cuivre et de soude.

Paratartrate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le paratartrate d'argent forme des paillettes brillantes. Ce sel est moins soluble dans l'eau que le tartrate d'argent ; il se dissout dans l'ammoniaque caustique.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution chaude de biparatartrate de potasse dans une dissolution chaude d'azotate d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre. Le paratartrate d'argent se dépose par le refroidissement.

Paratartrate de mercure. — Ce sel est le précipité blanc que l'on produit en mélangeant des dissolutions d'acide paratartrique et d'azotate de protoxyde de mercure.

Le paratartrate de mercure se colore promptement à l'air ; il est insoluble dans l'eau et dans l'acide paratartrique.

PARATARTRAMIDE.

Cette amide est cristalline ; elle s'obtient à l'état anhydre et à l'état hydraté en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther paratartrique.

ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

L'acide tartrique inactif cristallise avec facilité ; il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et ne se dédouble pas, comme l'acide paratartrique, en acide dextroracémique et en acide lévoracémique.

L'acide tartrique inactif se produit en même temps que l'acide paratartrique dans l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine. Si l'on traite par de l'eau bouillante la masse noire qui résulte de l'altération du tartrate de cinchonine, et qu'après avoir filtré la dissolution, on

y verse du chlorure de calcium, on obtient immédiatement un précipité de paratartrate de chaux (voy. ACIDE PARATARTRIQUE); ce sel étant séparé par la filtration, la liqueur laisse déposer, dans l'espace de vingt-quatre heures, des cristaux de tartrate de chaux inactif, desquels on extrait facilement l'acide tartrique inactif.

L'acide tartrique inactif se forme aussi quand on expose, pendant quelques heures, du paratartrate de cinchonine à l'influence d'une température de 170°.

Les tartrates inactifs sont cristallins. (M. PASTEUR.)

ACIDE CITRIQUE. $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

C^{12}	900,00	37,50
H^5.	62,50	2,60
O^{11}	1100,00	45,83
$(HO)^3$	337,50	14,07
	2400,00	100,00

Cet acide a été découvert par Schéele, en 1784.

Propriétés.

L'acide citrique est considéré comme un acide tribasique; il a pour formule : $C^{12}H^5O^{11},3HO$. Ces 3 équivalents d'eau peuvent être remplacés par 3 équivalents de base; les citrates neutres sont représentés par $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$. On sait qu'un oxyde métallique peut être remplacé quelquefois par de l'eau qui joue le rôle de base; certains citrates ont pour formule : $(MO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$—$MO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

On a représenté longtemps l'acide citrique par la formule $C^4H^2O^4,HO$. On admettait alors que cet acide était monobasique, et que les citrates neutres avaient pour composition $MO,C^4H^2O^4$. Mais en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur les citrates, on reconnut que ces sels perdent 1/3 d'équivalent d'eau et deviennent $C^4H^{1\frac{2}{3}}O^{3\frac{2}{3}},MO$. Pour faire disparaître les fractions d'équivalents qui se trouvaient dans les formules de ces sels, on a triplé la formule de l'acide citrique, qui est ainsi devenue $C^{12}H^5O^{11},3HO$, et les citrates ont été représentés par la formule générale $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

L'acide citrique est soluble et cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur est acide et agréable. On peut le distinguer de l'acide tartrique, en ce qu'il ne précipite pas la potasse et ne forme un précipité

avec l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. L'acide citrique est très soluble dans l'eau et l'alcool ; il est insoluble dans l'éther.

Une dissolution d'acide citrique, abandonnée pendant un certain temps à l'air, se couvre bientôt de moisissures : la dissolution d'acide tartrique s'altère aussi dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait cristalliser à 100° une dissolution bouillante d'acide citrique, les cristaux qui se déposent ont pour formule : $C^{12}H^5O^{11},4HO$. Cet hydrate résiste à la température de 100°. Si la dissolution d'acide citrique a été faite à froid, et qu'on la laisse évaporer lentement, on obtient un hydrate qui a pour composition $C^{12}H^5O^{11},5HO$, et qui, par une dessiccation à 100°, devient $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide citrique, et en dégage de l'oxyde de carbone. Il se forme en outre, dans cette réaction, un corps résineux soluble dans l'alcool, de l'acétone, et un acide double provenant de la combinaison de l'acide citrique avec l'acide sulfurique. (M. Robiquet.)

L'acide citrique est décomposé, sous l'influence d'un excès de potasse, en acide acétique et en acide oxalique. (Gay-Lussac.)

L'acide azotique, chauffé avec l'acide citrique, le transforme en acide oxalique.

État naturel. — Préparation.

L'acide citrique existe dans un grand nombre de fruits acides, tels que les citrons, les oranges, les tamarins, les groseilles à maquereau vertes, les groseilles communes rouges, les fraises, etc. Il se trouve dans ces fruits tantôt à l'état de liberté, tantôt sous la forme d'un citrate acide. On le retire ordinairement du suc de citron. On commence d'abord par clarifier le suc en le faisant bouillir avec du blanc d'œuf, puis on le traite par de la craie jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On emploie ordinairement 1 partie de craie pour saturer 16 parties de jus de citron : une partie du citrate de chaux se précipite pendant cette saturation, mais une autre partie reste en dissolution à l'état de sel acide. On ajoute alors dans la liqueur une certaine quantité d'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle soit neutre au tournesol. Tout le citrate devient insoluble et se dépose ; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée. On le décompose ensuite par l'acide sulfurique en léger excès, qui forme du sulfate de chaux peu soluble : l'acide citrique reste dans la liqueur. On filtre de nouveau la dissolution, on la concentre dans une chaudière de plomb, et on l'abandonne au refroidissement lorsque sa surface commence à se couvrir d'une pellicule : il se dépose alors de beaux cristaux d'acide citrique.

En Angleterre, où la fabrication de l'acide citrique se fait en grand, on

opère en général avec les proportions suivantes : 10 parties de jus de citron neutralisé par la craie sont traitées par 9 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, étendu ensuite de 56 parties d'eau.

Deux litres de bon jus de citron donnent environ 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé.

M. Tilloy (de Dijon) a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseilles à maquereau mûres. Il soumet d'abord le suc à la fermentation, le distille pour en retirer l'alcool, puis sature la liqueur par la craie et décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique.

100 parties de groseilles donnent ainsi 10 parties d'alcool d'une densité égale à 0,928, et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

Usages.

L'acide citrique est employé pour préparer les limonades. Il peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. On l'emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame; les teinturiers s'en servent avec avantage pour certaines opérations délicates.

CITRATES.

L'acide citrique étant tribasique, les citrates neutres, ou sels trimétalliques, auront pour formule $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$; les citrates acides ou sels bimétalliques seront représentés par $(MO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$; $MO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$ représente la formule des sels monométalliques.

Plusieurs citrates se rencontrent dans la nature : ainsi, on trouve du citrate de potasse dans les topinambours et les pommes de terre ; du citrate de chaux dans les feuilles et les tiges de la gaude, dans les oignons, les pommes de terre ; du citrate de magnésie dans la gaude, etc.

Les citrates sont généralement solubles dans l'eau.

La dissolution d'un citrate se trouble quand, après y avoir ajouté de l'eau de chaux, on porte le mélange à l'ébullition ; ce trouble disparaît par le refroidissement de la liqueur.

Le chlore et le brôme attaquent les citrates, et donnent naissance à des composés qui seront examinés plus loin.

Lorsqu'on soumet les citrates à l'influence de la chaleur, ils se colorent vers 230°, et laissent dégager des produits empyreumatiques qui n'ont pas encore été examinés.

Citrate neutre de potasse. $(KO)^3,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate neutre de potasse forme des cristaux aciculaires transparents, qui sont groupés

en étoiles. Ce sel est déliquescent ; il a une saveur alcaline. Il est insoluble dans l'alcool absolu.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide citrique par du carbonate de potasse, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate acide de potasse. $(KO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate acide de potasse cristallise en prismes, ou se présente en masse amorphe. Ce sel a une saveur acide et agréable ; il est insoluble dans l'alcool absolu.

On le prépare de la manière suivante : Une quantité pesée d'acide citrique est neutralisée par du carbonate de potasse ; on ajoute ensuite dans la dissolution, la moitié en poids de l'acide qui a été saturé, puis on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate sur-acide de potasse. $KO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11},4HO$. — Ce sel forme de gros cristaux prismatiques enchevêtrés les uns dans les autres. Ces cristaux ne s'altèrent pas à l'air ; ils ont une saveur acide, et se dissolvent dans l'alcool bouillant.

Le citrate sur-acide de potasse fond à 100° dans son eau de cristallisation, laisse dégager cette eau, et se convertit en un liquide gommeux qui cristallise par le refroidissement.

Pour obtenir le citrate sur-acide de potasse, on sature exactement, par du carbonate de potasse la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique. Cela fait, on ajoute dans la dissolution l'acide qui a été mis en réserve, puis on évapore la liqueur à la température de 40°.

Citrate de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel forme des prismes transparents, qui sont déliquescents à l'air. On l'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution de citrate acide de potasse, qui a été neutralisée par de l'ammoniaque.

Citrate neutre de soude. $(NaO)^3,C^{12}H^5O^{11},11HO$. — Le citrate neutre de soude se présente sous la forme de prismes qui sont enchevêtrés les uns dans les autres.

Ces cristaux perdent à 100° 7 équivalents d'eau, et prennent la formule suivante : $(NaO)^3,C^{12}H^5O^{11},4HO$. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et sont à peine solubles dans l'alcool.

Quand on évapore à 60° une dissolution de citrate neutre de soude, la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux renfermant 4 équivalents d'eau de cristallisation, et ayant la même composition que le citrate de soude desséché à 100°.

Pour obtenir le citrate neutre de soude, on sature une dissolution d'acide citrique par du carbonate de soude, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate acide de soude. $(NaO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques groupés en étoiles. Ces cristaux ont une saveur agréable, ils se dissolvent dans l'alcool bouillant, et perdent leur eau de cristallisation quand on les expose pendant quelque temps au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

Citrate sur-acide de soude. $NaO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des cristaux aciculaires, que l'on obtient en ajoutant dans une dissolution de citrate neutre de soude une quantité d'acide citrique égale à celle qui existe dans le sel ; en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, et en l'abandonnant ensuite dans un endroit chaud, elle se prend bientôt en une masse cristalline.

Citrate de soude et de potasse. — Ce sel forme des aiguilles soyeuses, qui sont groupées en étoiles. Pour l'obtenir, on dissout dans de l'eau des équivalents égaux de citrate neutre de potasse et de citrate neutre de soude, puis on concentre la liqueur jusqu'à cristallisation.

Citrate de soude et d'ammoniaque. — Ce sel est cristallin.

Citrate neutre d'ammoniaque. — Le citrate d'ammoniaque est un liquide d'un aspect huileux. Pour l'obtenir, on sature par de l'ammoniaque une dissolution bouillante d'acide citrique dans l'alcool, puis on abandonne la liqueur au refroidissement.

Si l'on neutralisait par de l'ammoniaque une dissolution aqueuse d'acide citrique, la liqueur ne déposerait par l'évaporation que des cristaux de citrate acide d'ammoniaque.

Citrate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate acide d'ammoniaque forme des cristaux prismatiques enchevêtrés les uns dans les autres, et qui offrent souvent des facettes hémiédriques. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution aqueuse du citrate acide d'ammoniaque n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on évapore une dissolution alcoolique de citrate acide d'ammoniaque, ce sel se dépose à l'état de gouttelettes huileuses.

Le citrate acide d'ammoniaque s'obtient en évaporant une dissolution aqueuse d'acide citrique qui a été neutralisée par de l'ammoniaque.

Citrate sur-acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$. — Ce sel orme de petits prismes anhydres qu'on obtient en saturant, par du carbonate d'ammoniaque, le tiers d'une quantité pesée d'acide citrique; on ajoute ensuite dans la dissolution les deux tiers mis en réserve, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

On obtient un citrate acide d'ammoniaque, cristallisé sous la même forme, quand on sature par du carbonate d'ammoniaque la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique, et, qu'après avoir ajouté dans la dissolution l'acide mis en réserve, on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrates de lithine. — Les citrates de lithine sont incristallisables.

Citrate neutre de baryte. $(BaO)^3,C^{12}H^5O^{11},7HO$. — Ce sel se présente sous l'aspect d'une masse blanche, gélatineuse. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution de citrate de soude dans une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité blanc qui disparaît presque aussitôt, et la liqueur redevient limpide ; mais peu de temps après, elle se prend en masse et laisse déposer le citrate de baryte.

Citrate neutre de strontiane. $(StO)^3,C^{12}H^5O^{11},5HO$. — Le citrate neutre de strontiane est blanc et pulvérulent. Ce sel perd à 210° son eau de cristallisation. Il se dissout facilement dans les acides minéraux étendus, mais il est peu soluble dans l'acide acétique.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution acide de citrate de strontiane, on n'obtient à froid aucun précipité, mais le sel se dépose quand on fait bouillir la liqueur.

Le citrate neutre de strontiane se produit quand on verse de l'acide citrique ou un citrate soluble dans une dissolution d'acétate de strontiane.

Citrate acide de strontiane. $(StO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel est blanc, d'un éclat nacré, insoluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout du citrate neutre de strontiane dans de l'acide citrique, et l'on évapore convenablement la liqueur.

Citrate neutre de chaux. $(CaO)^3,C^{12}H^5O^{11},4HO$. — Ce sel peut être obtenu à l'état amorphe ou à l'état cristallin. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution aqueuse de citrate de chaux, elle se trouble et laisse déposer un précipité cristallin, qui disparaît à mesure que la liqueur se refroidit.

Le citrate neutre de chaux se dissout dans les acides minéraux et dans l'acide acétique. L'ammoniaque ne forme à froid aucun précipité dans une dissolution acide de citrate de chaux, mais ce sel se dépose quand on fait bouillir la liqueur.

Pour obtenir le citrate de chaux, on verse goutte à goutte une dissolution de chlorure de calcium dans une dissolution de citrate de soude,

que l'on agite avec une baguette de verre. Il se forme un précipité blanc qui se redissout presque aussitôt. Si l'on continue alors à agiter la liqueur, elle se trouble à un certain moment, et laisse déposer une masse gélatineuse de citrate de chaux, qui devient cristalline sous l'influence de la chaleur.

Si l'on fait bouillir la dissolution de citrate de soude avant qu'elle soit complétement saturée par le chlorure de calcium, on précipite la totalité du sel de chaux qui a pu se former.

On produit aussi le citrate de chaux en versant une dissolution d'acide citrique dans de l'eau de chaux. Ce sel se précipite sous la forme d'une poudre cristalline quand on fait bouillir le mélange, et se redissout partiellement par le refroidissement de la liqueur.

Le citrate de chaux sert dans la préparation de l'acide citrique. Le sel brut que l'on obtient en grand, en traitant le jus de citron par la craie, s'altère lentement à l'air, dégage de l'hydrogène, de l'acide carbonique, et se transforme en un mélange d'acétate et de butyrate de chaux. (M. Personne.)

Citrate acide de chaux. $(CaO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate acide de chaux forme des cristaux feuilletés et brillants. Ce sel abandonne son eau de cristallisation vers 150°; il se décompose par des lavages répétés. Pour l'obtenir, on dissout du citrate neutre de chaux dans de l'acide citrique, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Citrate neutre de magnésie. $(MgO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Ce sel est blanc et amorphe. Il n'a pas la saveur amère des autres sels de magnésie. Il perd complétement son eau de cristallisation à 210°. Il est soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. On l'obtient en évaporant une dissolution d'acide citrique, qui a été neutralisée par la magnésie.

Lorsqu'on ajoute dans une dissolution de citrate neutre de magnésie une quantité d'acide citrique égale à celle qui y est contenue, la liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse gommeuse.

Le citrate de magnésie est employé en médecine pour faire des limonades purgatives.

Citrate de magnésie et de soude. — Ce sel double est cristallin. On l'obtient en abandonnant dans un endroit chaud une dissolution de carbonate de magnésie dans du citrate acide de soude.

Citrate d'alumine. — Il existe un citrate d'alumine. On ignore si ce sel est neutre ou acide. Il est insoluble dans l'eau, et forme, avec l'acide citrique, des combinaisons gommeuses très solubles.

Citrate de glucine. — Ce sel a l'aspect d'une gomme ; il est soluble dans l'eau.

Citrate neutre de thorine. — Ce sel est pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque caustique. On l'obtient en saturant une dissolution d'acide citrique par de la thorine.

Citrate acide de thorine. — Le citrate acide de thorine offre l'aspect d'une masse sirupeuse. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Citrate d'yttria. — Ce sel, qui renferme en plus du citrate d'erbium et de terbium, a été obtenu en petits cristaux de couleur jaune.

Citrate de cérium. — Ce sel, mélangé à de petites quantités de citrate de lanthane et de citrate de didyme, s'obtient en versant un citrate alcalin dans un sel de cérium. Il est pulvérulent, soluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Citrate acide de manganèse. $(MnO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate acide de manganèse offre l'aspect d'une poudre cristalline blanche. Ce sel perd son eau de cristallisation à 200° ; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide acétique et très soluble dans l'acide chlorhydrique. On le produit en traitant le carbonate de manganèse par l'acide citrique.

Citrate de manganèse et de soude. — Ce sel est gommeux et de couleur brune. On l'obtient en faisant digérer du carbonate de manganèse avec du citrate acide de soude.

Citrate de protoxyde de fer. — Ce sel est blanc et amorphe. Pour l'obtenir, on attaque du fer par de l'acide citrique, puis on ajoute de l'alcool dans la liqueur.

Citrate de peroxyde de fer. — Ce sel offre l'aspect d'une masse amorphe, très brillante et de couleur brune. On le produit en faisant dissoudre du peroxyde de fer dans de l'acide citrique ; il se dépose par l'évaporation spontanée de la liqueur.

Le peroxyde de fer hydraté se dissout dans le citrate acide de soude, et forme un sel double.

Le citrate de peroxyde de fer s'emploie en médecine.

Citrate neutre de zinc. $(ZnO)^3,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel est blanc, cristallin et soluble dans l'eau.

On le produit en faisant dissoudre à froid du zinc ou du carbonate de zinc dans de l'acide citrique. Il se précipite par l'ébullition de la liqueur.

Citrate de zinc et de soude. — Ce sel forme de belles paillettes brillantes, qui sont inaltérables à l'air.

Pour l'obtenir, on traite du carbonate de zinc par une dissolution de citrate acide de soude, et après avoir filtré la liqueur, on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

Citrate neutre de cadmium. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre cristalline. Il est à peine soluble dans l'eau.

Citrate neutre de cobalt. $(CoO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Le citrate neutre de cobalt est amorphe et de couleur rose ou violette. Ce sel perd son eau de cristallisation à 220° environ. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Pour produire le citrate de cobalt, on traite le carbonate de cobalt par une dissolution d'acide citrique. Si l'on concentre la liqueur à une douce température, elle se prend en une masse gélatineuse d'un rose clair; mais si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, elle dépose le citrate de cobalt sous la forme d'une masse brillante de couleur violette.

Citrates acides de cobalt. — Les citrates acides de cobalt sont in cristallisables.

Citrate de cobalt et de soude. — Ce sel est gommeux et de couleur rouge. On l'obtient en faisant dissoudre de l'oxyde de cobalt dans du citrate acide de soude.

Citrate neutre de nickel. $(NiO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Ce sel est amorphe et de couleur verte; il se dissout facilement dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le citrate de nickel se prépare en faisant dissoudre l'oxyde de nickel dans l'acide citrique.

Citrate d'étain. — Ce sel est blanc et cristallin; il se décompose rapidement au contact de l'eau.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution chaude d'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution d'acide citrique. Il se forme d'abord un précipité blanc, qui ne tarde pas à se redissoudre. On continue alors à ajouter de l'acétate d'étain jusqu'à ce que la liqueur commence à cristalliser, puis on l'abandonne à elle-même. Le citrate d'étain se dépose à mesure que la température s'abaisse. (M. Bouquet.)

Citrate neutre de plomb. $(PbO)^3,C^{12}H^5O^{11}$ (à 120°). — Le citrate neutre de plomb est blanc ; il se décompose au contact de l'eau.

Pour produire le citrate de plomb on peut :

1° Verser une dissolution d'acétate de plomb dans une dissolution de citrate acide de soude. Le citrate de plomb, ainsi obtenu, retient toujours une certaine quantité de soude.

2° Mélanger des dissolutions alcooliques bouillantes d'acide citrique et d'acétate de plomb. Le citrate de plomb se dépose sous la forme d'une poudre grenue ; on le lave avec de l'alcool.

3° Verser un excès d'acétate de plomb dans une dissolution d'acide citrique.

4° Ajouter de l'acide citrique dans une dissolution aqueuse d'azotate de plomb, et laisser reposer la liqueur. Le citrate de plomb se dépose en cristaux volumineux. On peut obtenir par cette méthode, à l'état de cristaux, un grand nombre de sels insolubles. (M. Schlœsing.)

Citrate acide de plomb. $(PbO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des prismes transparents, qui sont solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Pour l'obtenir, on fait réagir de l'acide citrique sur du citrate neutre de plomb, ou bien on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide citrique, jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre, et l'on évapore doucement la liqueur.

Citrates de plomb basiques. — On connaît trois citrates de plomb basiques :

Un citrate $(PbO)^4,C^{12}H^5O^{11},HO$, blanc et pulvérulent, se produit quand on fait digérer du citrate neutre de plomb avec de l'ammoniaque caustique. (Berzelius.)

Un autre sous-sel $(PbO)^5,C^{12}H^5O^{11},3HO$, ayant l'aspect d'une poudre blanche et complétement insoluble dans l'eau, s'obtient en prolongeant pendant deux jours l'action de l'ammoniaque sur le citrate neutre de plomb. (M. Heldt.)

Enfin un sous-sel $(PbO)^6,C^{12}H^5O^{11},HO$ se prépare en faisant digérer du citrate neutre de plomb avec du sous-acétate de plomb.

Citrate d'antimoine et de potasse. — Le citrate d'antimoine et de potasse forme de petits prismes réunis en houppes blanches. Ce sel, soumis à l'action d'une température de 190°, laisse dégager 6,25 pour 100 d'eau.

Quand on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de citrate d'antimoine et de potasse, il se produit un précipité blanc et insoluble qui a pour composition $Sb^2O^3,(AgO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

Pour obtenir le citrate d'antimoine et de potasse, on sature par de la potasse la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique ; on ajoute ensuite dans la dissolution la partie d'acide mise en réserve, puis de l'oxyde d'antimoine, et l'on fait bouillir. La liqueur filtrée abandonne, en se refroidissant, des cristaux de citrate d'antimoine et de potasse.

(M. Thaulow.)

Citrate de cuivre basique. — Ce sel forme de petits rhomboèdres de couleur verte. Il perd à 100° son eau de cristallisation, et prend une teinte d'un bleu azuré. Il se dissout dans l'ammoniaque et forme une liqueur d'un beau bleu.

La dissolution ammoniacale de sous-citrate de cuivre se trouble quand on y verse de l'alcool, et laisse déposer un liquide huileux d'un bleu foncé.

Citrate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau froide, et décomposable par l'eau bouillante.

Citrate de peroxyde de mercure. — Le citrate de peroxyde de mercure est blanc ; il se décompose au contact de l'eau. On le produit en traitant le peroxyde de mercure nouvellement précipité par une dissolution bouillante d'acide citrique.

Citrate neutre de protoxyde d'argent. — Ce sel est blanc et pulvérulent. Il déflagre vivement quand on le chauffe.

Citrate de sous-oxyde d'argent. — Le citrate de sous-oxyde d'argent est brun et amorphe. Ce sel, soumis à la calcination, laisse un résidu de 76 pour 100 d'argent métallique. Il est soluble dans l'eau et forme une liqueur d'un beau rouge.

La dissolution de citrate de sous-oxyde d'argent prend, quand on la fait bouillir, une teinte d'un vert bleu, puis se décolore complétement en déposant de l'argent métallique.

Le citrate de sous-oxyde d'argent se forme quand on fait passer un courant de gaz hydrogène sur du citrate neutre de protoxyde d'argent chauffé à 100°. (M. Wœhler.)

Citrate de palladium. — Le citrate de palladium est le précipité d'un jaune clair que l'on obtient en versant un citrate alcalin dans un sel de palladium.

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE ET LES CITRATES.

Lorsqu'on introduit de l'acide citrique dans un flacon plein de chlore gazeux, et qu'on l'expose à l'influence de la radiation solaire, il se produit un corps huileux, d'une odeur pénétrante, dont la densité est égale à 1,75.

Ce corps entre en ébullition vers 200° ; sa formule est $C^8Cl^8O^3$. Agité avec de l'eau, il s'hydrate et donne naissance à une combinaison cristalline qui a pour composition : $C^8Cl^8O^3,3HO$.

Quand on fait passer un courant de chlore gazeux à travers une dissolution concentrée de citrate neutre de soude, qui est exposée à l'action directe des rayons du soleil, il se forme d'abord du chlorure de sodium et il se dégage en même temps de l'acide carbonique ; si l'on continue à faire agir le chlore, la liqueur se trouble, laisse déposer des gouttelettes oléagineuses, des cristaux de bicitrate de soude, et retient en dissolution un acide particulier, l'*acide élaïloxalique* $C^4H^2O^3,HO$.

Le liquide huileux, qui s'est déposé, paraît être un mélange de chloroforme et d'un autre composé chloré $C^5Cl^4O^2$, qui bout à 190°. Ce composé a une odeur irritante, qui provoque le larmoiement ; sa densité, prise à 15°,5, est égale à 1,66.

Les deux corps $C^8Cl^8O^3$ et $C^5Cl^4O^2$, traités par une dissolution alcoolique de potasse, sont décomposés ; il se produit du chlorure de potassium et un sel de potasse représenté par la formule $KO,C^4Cl^2O^3$. L'acide chloré que contient ce sel a reçu le nom d'*acide bichloroxalique*.

Le bichloroxalate d'argent est très peu stable et se réduit promptement à l'état métallique. (M. Plantamour.)

ACTION DU BROME SUR LES CITRATES.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur du citrate de potasse en dissolution dans l'eau, il se produit de l'acide carbonique, du bromoforme et une substance solide de la composition suivante $C^6HBr^5O^4$, qui a été nommée *bromoxaforme*.

Le bromoxaforme cristallise en beaux prismes incolores. Ces cristaux fondent à + 75° ; ils se convertissent, sous l'action de la potasse caustique, en bromoforme, bromure de potassium et oxalate de potasse.

Les citrates de soude et de baryte, soumis à l'action du brôme, donnent naissance aux mêmes produits.

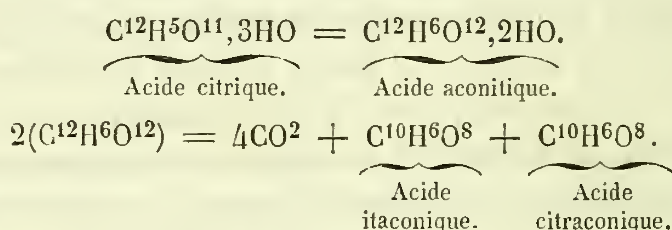
Le citrate d'ammoniaque se décompose également sous l'influence du brôme, dégage de l'acide carbonique, mais ne produit pas de bromoxaforme. (M. Cahours.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE CITRIQUE.

L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, entre d'abord en fusion dans son eau de cristallisation, perd ensuite 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide qu'on a nommé *acide aconitique.*

Si l'on continue à élever la température, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient deux acides pyrogénés isomériques : l'*acide itaconique* et l'*acide citraconique.*

Ces décompositions peuvent être représentées par les formules suivantes :



$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^{12},2HO}_{\text{Acide aconitique.}}$$

$$2(C^{12}H^6O^{12}) = 4CO^2 + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide itaconique.}} + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide citraconique.}}$$

ACIDE ACONITIQUE. $C^{12}H^3O^9,3HO$.

C^{12}	900,00	41,37
H^3	37,50	1,72
O^9	900,00	41,37
$(HO)^3$	337,50	15,54
	2175,00	100,00

L'acide aconitique, qui se forme dans la distillation de l'acide citrique, a été trouvé dans l'organisation végétale : on le rencontre à l'état de sel de chaux dans l'*Aconitum napellus*, et dans plusieurs espèces de prêles (*Equisetum fluviatile*, *limosum*, etc.). (Peschier; Braconnot.)

Pour extraire l'acide aconitique de l'*Aconitum napellus*, on concentre au bain-marie le suc de cette plante; l'aconitate de chaux cristallise pendant cette opération. On sépare ce sel de la partie liquide, et après l'avoir lavé d'abord avec de l'eau froide, ensuite avec de l'alcool, on le dissout dans l'acide azotique étendu. La liqueur est filtrée, puis décomposée par l'acétate de plomb. L'aconitate de plomb, soigneusement lavé, est mis en suspension dans de l'eau, puis traité par l'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure de plomb, et l'acide aconitique est mis en liberté. On filtre et l'on évapore à sec. Le résidu est réduit en poudre, puis traité par l'éther. Cette opération a pour but de séparer une petite quantité de phosphate et d'aconitate de chaux qui était mêlée avec le

précipité de sulfure de plomb, et qui a été redissoute par l'acide aconitique libre. On évapore à sec la dissolution éthérée; le résidu est repris par de l'eau distillée. La liqueur, concentrée dans le vide, dépose de l'acide aconitique pur. (M. Buchner.)

On peut aussi décomposer l'aconitate de chaux par un carbonate alcalin, et après avoir saturé par de l'acide acétique l'excès de carbonate qu'on a pu employer, verser de l'acétate de plomb dans la liqueur.

En opérant ainsi, on évite la précipitation des sels de chaux, qui, dans la préparation précédente, rendaient indispensable le traitement par l'éther.

Pour retirer l'acide aconitique des prêles, on recueille les tiges de ces plantes au moment de la floraison; on les hache, et, après les avoir placées avec un peu d'eau dans un mortier, on les écrase pendant quelque temps.

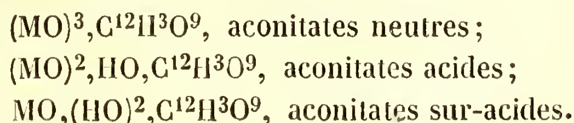
Les prêles, ainsi pillées, sont soumises à l'action d'une presse qui en exprime le suc. On maintient ce suc en ébullition pendant une demi-heure pour coaguler les parties albumineuses qu'il contient, et après l'avoir filtré, on le sature par du carbonate de soude. On verse ensuite dans la liqueur une petite quantité d'acétate de baryte pour précipiter les sulfates et les phosphates qu'elle renferme, et l'on filtre de nouveau. La dissolution, traitée alors par de l'acétate de plomb, dépose de l'aconitate de plomb qui sert à préparer l'acide aconitique. (M. Regnault.)

Pour obtenir l'acide aconitique au moyen de l'acide citrique, il faut opérer de la manière suivante :

On chauffe l'acide citrique dans une cornue de verre, jusqu'à ce qu'on aperçoive des gouttelettes huileuses dans le récipient. Le résidu est repris par cinq fois son poids d'alcool absolu, puis on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. Il se produit une certaine quantité d'éther aconitique, qui se dépose lorsqu'on ajoute de l'eau dans la liqueur. Cet éther, traité par la potasse caustique, donne de l'aconitate de potasse, que l'on convertit en aconitate de plomb. Ce sel, décomposé par l'acide sulfhydrique, produit l'acide aconitique. (M. Crasso.)

Certains citrates, chauffés avec précaution, se transforment en aconitates.

L'acide aconitique cristallise sous la forme de mamelons; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 140° et bout à 160°. Il se combine avec les bases, et forme des sels cristallisables. Les aconitates sont représentés par les formules suivantes :


$(MO)^3,C^{12}H^3O^9$, aconitates neutres;
$(MO)^2,HO,C^{12}H^3O^9$, aconitates acides;
$MO,(HO)^2,C^{12}H^3O^9$, aconitates sur-acides.

Lorsqu'on verse de l'acétate de plomb ou de l'azotate d'argent dans la dissolution d'un aconitate, il se produit un précipité blanc et amorphe, qui ne devient cristallin ni par le temps ni par l'influence de la chaleur. Cette propriété permet de distinguer l'acide aconitique de ses isomères, l'*acide maléique* et l'*acide fumarique*, dont les sels de plomb et d'argent sont cristallins.

Les aconitates suivants sont ceux qui offrent le plus d'intérêt.

Aconitate neutre d'ammoniaque. — L'aconitate d'ammoniaque est incristallisable et très soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en saturant l'acide aconitique par l'ammoniaque.

Aconitate neutre de chaux. $(CaO)^3,C^{12}H^3O^9,6HO$. — L'aconitate de chaux se rencontre dans l'*Aconitum napellus* et dans les prêles. On le produit artificiellement en faisant dissoudre de la chaux dans de l'acide aconitique, ou bien en versant de l'aconitate de soude dans une dissolution de chlorure de calcium.

L'aconitate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid ; il se précipite lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, et se redissout lorsque la liqueur se refroidit : on peut se fonder sur cette propriété pour constater la présence de l'acide citrique dans des recherches d'analyse organique immédiate ; il suffit de faire fondre l'acide que l'on se propose d'examiner, de le maintenir pendant quelque temps en fusion, et de le saturer ensuite par la craie. Si la liqueur filtrée se trouble par l'ébullition et s'éclaircit en se refroidissant, on doit présumer que l'acide examiné est de l'acide citrique. Les acides organiques possèdent un si petit nombre de caractères distinctifs, que l'on doit attacher une certaine importance à celui que nous venons d'indiquer : il a du reste servi déjà à constater la présence de l'acide citrique dans des liqueurs où l'on n'avait pas encore annoncé l'existence de cet acide.

Une dissolution d'aconitate de chaux, placée dans une capsule à l'abri de toute agitation, peut être évaporée à une douce chaleur, et amenée jusqu'à consistance sirupeuse sans déposer de cristaux. Si on l'abandonne ensuite à l'air, elle se convertit en une masse gélatineuse dont une partie s'élève au centre de la capsule, et prend après quelque temps l'aspect d'une gomme. Mais si l'on ajoute quelques cristaux d'aconitate de chaux dans la liqueur avant de l'évaporer, la totalité du sel qu'elle contient se dépose à l'état cristallin.

L'aconitate de chaux cristallisé est à peine soluble dans l'eau.

Ce sel, mis en contact avec du fromage en fermentation, se transforme en succinate de chaux.

Aconitate de peroxyde de fer. — Ce sel se produit quand on mélange

des dissolutions de perchlorure de fer et d'aconitate neutre d'ammoniaque.

La formation de l'aconitate de peroxyde de fer permet de distinguer l'acide aconitique de l'acide maléique, dont le sel neutre à base d'ammoniaque ne précipite pas le chlorure de fer. (M. Dessaignes.)

Aconitate neutre de plomb. — L'aconitate de plomb est blanc, amorphe et très brillant. Ce sel perd 5 pour 100 d'eau environ à 140° ; il est à peine soluble dans l'eau chaude. Pour le produire, on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide aconitique ou d'un aconitate alcalin.

Aconitate d'argent. $(AgO)^3,C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate d'argent présente l'aspect d'un précipité blanc, caillebotté. Ce sel, chauffé à 148°, se décompose avec une faible explosion, dégage de l'acide carbonique, un produit huileux, de couleur jaune, acide au papier de tournesol, soluble dans l'eau, et laisse pour résidu un carbure d'argent d'un gris foncé.

L'aconitate d'argent brûle à l'air avec déflagration, et produit des efflorescences en forme de choux-fleurs. (M. Regnault.)

ACIDE ITACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

C^{10}	750,00	46,15
H^4	50,00	3,07
O^6	600,00	36,92
$(HO)^2$	225,00	13,86
	1625,00	100,00

L'acide itaconique, qui d'abord avait été nommé *pyrocitrique*, cristallise en tables rhomboïdales ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il entre en fusion à 160°.

La dissolution aqueuse d'acide itaconique colore en rouge les sels de peroxyde de fer, et précipite l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb.

L'acide itaconique, traité par l'acide azotique, ne donne pas d'*acide mésaconique ;* ce qui le distingue de l'acide citraconique.

Pour obtenir l'acide itaconique, on chauffe graduellement l'acide citrique ou l'acide aconitique dans une cornue de verre. On voit bientôt apparaître des vapeurs jaunâtres et passer à la distillation un liquide huileux, qui cristallise par le refroidissement. Ce produit est un mélange

d'acide itaconique et d'acide citraconique. Pour le débarrasser des matières huileuses dont il est imprégné, on l'exprime d'abord dans du papier joseph sec et légèrement chauffé, ensuite dans du papier joseph imbibé d'alcool.

On le dissout ensuite dans de l'eau, puis on évapore doucement la liqueur jusqu'à cristallisation.

L'acide citraconique se dépose d'abord ; on enlève cet acide et l'on continue à évaporer jusqu'à ce que la dissolution laisse cristalliser de petites aiguilles blanches d'acide itaconique. (MM. Crasso ; Baup.)

L'acide itaconique a été obtenu à l'état anhydre.

ITACONATES.

L'acide itaconique étant bibasique, les itaconates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{10}H^4O^6$, et les itaconates acides $MO,HO,C^{10}H^4O^6$.

Les itaconates alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Ils forment des précipités blancs dans les sels de plomb, d'argent et de mercure. Traités par le brôme, les itaconates alcalins donnent naissance aux mêmes produits que les citraconates.

Les itaconates acides sont généralement cristallins et solubles dans l'eau.

Itaconate neutre de potasse. — L'itaconate de potasse est amorphe, déliquescent à l'air et insoluble dans l'alcool.

Itaconate acide de potasse. $KO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel forme des cristaux feuilletés et éclatants, qui contiennent 7 pour 100 d'eau de cristallisation. Pour l'obtenir, on neutralise par du carbonate de potasse la moitié d'une quantité pesée d'acide itaconique, puis on ajoute dans la liqueur l'acide mis en réserve.

L'itaconate acide de potasse est très soluble dans l'eau.

Itaconate neutre de chaux. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes aciculaires. Il se dissout dans l'eau ; sa solubilité n'est pas sensiblement plus grande à chaud qu'à froid. Il est insoluble dans l'alcool.

Itaconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{10}H^4O^6$. — L'itaconate neutre d'argent est blanc et cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide itaconique et soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle avec déflagration et laisse un résidu présentant l'aspect de végétations contournées.

Pour produire l'itaconate d'argent, on verse une dissolution d'acide

itaconique dans une dissolution d'azotate d'argent, puis on ajoute avec précaution de l'ammoniaque dans ce mélange.

Itaconate de protoxyde de mercure. — Ce sel est le précipité blanc que l'on obtient en versant un aconitate alcalin dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure.

ACIDE CITRACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

L'acide citraconique cristallise sous la forme de prismes à quatre pans, terminés par une face unique et tronqués sur les arêtes. Ces cristaux sont inodores; leur saveur est acide et amère; ils se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide citraconique fond à 80°; maintenu pendant longtemps à 100°, l'acide citraconique se transforme en acide itaconique. (Robiquet; Gottlieb.)

Lorsqu'on distille de l'acide citraconique hydraté, on obtient de l'acide citraconique anhydre.

Traité par l'acide azotique concentré, l'acide citraconique donne deux produits qui ont été nommés *eulyte* et *dyslyte*. (M. Baup.)

L'acide azotique, étendu et bouillant, transforme l'acide citraconique en acide mésaconique.

L'acide sulfurique attaque aussi à chaud l'acide citraconique.

L'acide citraconique anhydre est très fluide et possède une odeur empyreumatique; sa saveur est caustique; il distille sans décomposition à 212°; sa densité à 14° est représentée par 1,247. Exposé à l'air humide, il absorbe de l'eau et régénère l'acide citraconique hydraté.

Pour obtenir l'acide citraconique, on chauffe dans une cornue munie d'un récipient le produit huileux obtenu dans la distillation sèche de l'acide citrique. On trouve alors dans le récipient deux couches liquides : la couche supérieure est de l'eau, la couche inférieure de l'acide citraconique anhydre. Cet acide, abandonné à l'air humide, se transforme en une masse d'aiguilles cristallines d'acide citraconique hydraté.

On produit aussi de l'acide citraconique en distillant de l'acide lactique anhydre.

CITRACONATES.

L'acide citraconique et l'acide itaconique étant isomériques, les citraconates et les itaconates sont représentés par les mêmes formules.

Citraconate neutre de potasse. — Ce sel est pulvérulent et soluble

dans l'eau. On l'obtient en saturant l'acide citraconique par le carbonate de potasse.

Citraconate acide de potasse. — Le citraconate acide de potasse forme de belles paillettes brillantes, qui sont très solubles dans l'eau.

Pour l'obtenir, on sature un poids connu d'acide citraconique par du carbonate de potasse, puis on ajoute dans la liqueur une quantité d'acide citraconique égale à celle qui a été neutralisée.

Citraconate neutre de chaux. — Ce sel est blanc, amorphe et soluble dans l'eau.

Citraconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$. — Ce sel peut être obtenu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le citraconate d'argent anhydre cristallise sous la forme d'aiguilles allongées et très fines. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante.

Le citraconate d'argent hydraté forme des prismes hexagonaux transparents, d'un éclat adamantin. Ces cristaux brûlent facilement quand on les chauffe au contact de l'air ; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Pour produire le citraconate d'argent, on mélange des dissolutions d'azotate d'argent et d'acide citraconique, puis on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque dans la liqueur. Le citraconate d'argent se précipite à l'état amorphe. Ce sel, dissous dans l'eau bouillante, se dépose par le refroidissement; il est alors anhydre et cristallin. Évaporées à une douce chaleur, les eaux mères de ces premiers cristaux donnent du citraconate d'argent hydraté.

ACTION DU BRÔME SUR LES CITRACONATES.

Lorsqu'on fait agir le brôme sur le citraconate de potasse, on obtient deux acides isomériques dont la composition correspond à la formule suivante : $C^8H^5Br^2O^3,HO$.

L'un de ces acides, nommé *acide bromitriconique*, est liquide, de couleur jaune, et possède une odeur désagréable. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, et s'altère par la distillation.

L'acide bromitriconique forme avec l'ammoniaque un sel cristallin, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le bromitriconate d'argent a pour formule $AgO,C^8H^5Br^2O^3$.

L'autre acide est solide et cristallise en fines aiguilles d'un éclat soyeux.

Il est soluble dans l'eau et dans l'éther. Il se volatilise sans s'altérer sensiblement, et forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables et solubles dans l'eau.

Traités par le brôme, les citraconates de soude et d'ammoniaque donnent les mêmes produits.

Les itaconates alcalins subissent une semblable décomposition.

Lorsque le citraconate de potasse contient un excès d'alcali, on obtient un acide bromé, qui diffère de l'acide bromitriconique par $2C^2H^2$, et a pour formule $C^4H^2Br^2O^4$. On l'a nommé *acide bromitonique*.

Il se produit, en outre, dans l'action du brôme sur les citraconates et les itaconates alcalins, de l'acétone tribromée $C^6H^3Br^3O^2$.

(M. Cahours.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE.

ACIDE MÉSACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

L'acide mésaconique résulte d'une modification moléculaire que subit l'acide citraconique sous l'influence de l'acide azotique étendu.

L'acide mésaconique forme des aiguilles fines et brillantes, fusibles à 208° et volatiles sans décomposition. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution de l'acide mésaconique produit dans le chlorure de fer un précipité amorphe, d'un jaune rougeâtre. Elle précipite en blanc l'azotate de protoxyde de mercure, le sous-acétate et l'acétate neutre de plomb.

Pour obtenir l'acide mésaconique, on fait chauffer pendant une demi-heure environ une dissolution étendue d'acide citraconique dans laquelle on a ajouté le sixième de son volume d'acide azotique. La liqueur dépose, en se refroidissant, une masse cristalline d'un blanc jaunâtre, que l'on purifie par des cristallisations successives : c'est de l'acide mésaconique. (M. Gottlieb.)

MÉSACONATES.

L'acide mésaconique et l'acide citraconique étant isomériques, les mésaconates et les citraconates sont représentés par les mêmes formules.

Mésaconate neutre de potasse. — Ce sel forme des aiguilles d'un aspect soyeux. Il est déliquescent à l'air, très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool.

Mésaconate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles. Ces cristaux retiennent leur eau de cristallisation à une température élevée. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et sont insolubles dans l'alcool.

Mésaconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{10}H^4O^6$. — Le mésaconate neutre d'argent est cristallin ; il se dissout dans l'eau en petite quantité. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se décompose brusquement, et laisse un résidu d'argent métallique.

Mésaconate acide d'argent. $AgO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles. Il est assez soluble dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on traite du mésaconate neutre d'argent par une dissolution bouillante d'acide mésaconique.

CITRAMIDE. $C^{12}H^{11}Az^3O^8$.

C^{12}.	900,00	38,09
H^{11}.	137,50	5,82
Az^3	525,00	22,22
O^8.	800,00	33,87
	2362,50	100,00

La citramide est cristallisable et à peine soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on fait réagir de l'alcool ammoniacal sur de l'éther citrique.

(M. Demondésir.)

ACIDE MALIQUE. $C^8H^4O^8,2HO$.

C^8.	600,00	35,82
H^4.	50,00	2,98
O^8.	800,00	47,76
$(HO)^2$	225,00	13,44
	1675,00	100,00

L'acide malique, semblable à l'acide tartrique, est connu depuis les travaux de M. Pasteur sous deux états : l'un agit sur la lumière polarisée, et est nommé *acide malique actif;* l'autre n'exerce aucune action, et est appelé *acide malique inactif.* Nous examinerons successivement ces deux modifications de l'acide malique.

ACIDE MALIQUE ACTIF.

Cet acide a été découvert par Schéele en 1785.

Propriétés.

L'acide malique actif se présente sous la forme de mamelons qui sont composés de prismes à quatre ou à six faces réunis en faisceaux. Ces cristaux sont déliquescents à l'air ; ils n'ont pas d'odeur ; leur saveur est acide et agréable ; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

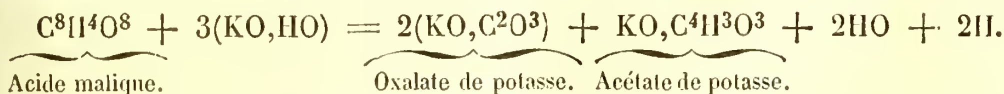
La dissolution aqueuse d'acide malique dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. On ne peut la saturer exactement par les carbonates alcalino-terreux, si ce n'est par le carbonate de magnésie. Elle ne trouble ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions d'azotate de plomb, d'argent et de mercure. Elle précipite l'acétate de plomb et réduit les sels d'or.

Soumis à l'action d'une température graduellement croissante, l'acide malique fond à 83°, se décompose vers 176°, et se transforme : 1° en deux acides isomériques, l'acide maléique et l'acide fumarique ; 2° en acide malique anhydre. (Pelouze.)

L'acide azotique concentré attaque à chaud l'acide malique et le convertit d'abord en acide fumarique, puis en acide oxalique. (Hagen.)

L'acide sulfurique concentré et bouillant décompose l'acide malique. Dans cette réaction, il se dégage de l'hydrogène et un produit huileux dont la saveur est astringente.

Si l'on chauffe de l'acide malique avec un excès d'hydrate de potasse à une température de 150°, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse :



$$\underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide malique.}} + 3(KO,HO) = \underbrace{2(KO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2HO + 2H.$$

Lorsqu'on fait agir du brôme sur un mélange d'acide malique et de potasse, on obtient du bromoforme. (M. Cahours.)

Les ferments convertissent l'acide malique en un mélange d'acide succinique et d'acide butyrique. (M. Dessaignes.)

État naturel.

L'acide malique se rencontre en abondance dans l'organisation végétale, soit seul, soit combiné avec les bases. Il existe dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, les prunelles, les prunes vertes et les groseilles vertes, les poires, les baies de sureau, le sorbier, la pulpe de

tamarin, l'épine-vinette, les feuilles de joubarbe, l'ananas, le tabac, l'épinard, la gaude, l'absinthe, etc.

Préparation.

On prépare l'acide malique en précipitant les sucs végétaux qui le contiennent, et surtout le suc de sorbier, par de l'acétate de plomb. Le malate de plomb est peu soluble dans l'eau froide ; on peut le laver à grande eau et le décomposer ensuite par l'hydrogène sulfuré. Pour obtenir de l'acide malique pur, on doit purifier préalablement le malate de plomb en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

L'acide malique forme avec l'ammoniaque un sel acide, qui cristallise avec une grande facilité, et peut servir à la purification de l'acide malique. Dans ce but, on décompose d'abord le malate de plomb brut par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb, que l'on sépare par la filtration ; l'acide malique reste dans la liqueur. On partage cette dissolution en deux parties égales : l'une est saturée complétement par du carbonate d'ammoniaque ; puis on ajoute dans la liqueur l'autre partie qui avait été mise en réserve. On évapore jusqu'à cristallisation ; il se forme des cristaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par cristallisation. Le sel d'ammoniaque est ensuite décomposé par l'acétate de plomb ; il se précipite du malate de plomb qu'on lave à l'eau froide et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient ainsi de l'acide malique très pur.

On peut retirer l'acide malique du tabac : 1 kilogramme de tabac desséché fournit aisément 35 à 40 grammes de bimalate d'ammoniaque. (M. Goupil.)

Le malate de chaux, qui existe dans les végétaux, surtout dans les baies de sorbier, peut servir à préparer l'acide malique. On recueille dans ce but le fruit au mois d'août, lorsqu'il n'est pas encore mûr ; on l'écrase et l'on en exprime le jus. La liqueur, saturée par la chaux, est portée à l'ébullition ; elle laisse bientôt déposer du malate neutre de chaux. On lave ce sel à l'eau froide, et on l'introduit dans un mélange de 1 partie d'acide azotique et de 10 parties d'eau, qu'on a porté à l'ébullition ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores de malate acide de chaux. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, donne le malate de plomb qui sert à la préparation de l'acide malique.

Une infusion de sumac, abandonnée à elle-même pendant quelques semaines, laisse déposer une abondante cristallisation de bimalate de chaux. Ce sel, traité comme nous l'avons dit précédemment, donne de l'acide malique. (M. Kœchlin.)

On obtient encore l'acide malique actif, en faisant agir l'acide azoteux sur l'asparagine ou l'acide aspartique actif. (M. Piria.)

ACIDE MALIQUE INACTIF.

Historique.

Les propriétés optiques de cet acide sont connues depuis les intéressants travaux de M. Pasteur, à qui l'on doit également le procédé de préparation de ce corps.

Propriétés.

L'acide malique inactif cristallise sous la forme de mamelons. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, mais ne tombent pas en déliquescence comme ceux de l'acide malique actif. Ils fondent à 133° et se décomposent à une température plus élevée, en donnant naissance aux mêmes acides pyrogénés (*acides maléique* et *fumarique*) que l'acide malique actif.

Préparation.

Pour obtenir l'acide malique inactif, on fait réagir l'acide azoteux sur l'acide aspartique inactif. La liqueur est saturée par de l'ammoniaque, puis on y verse de l'acétate de plomb.

Le malate de plomb qui se précipite est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. On le met ensuite en suspension dans de l'eau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Il se forme du sulfure de plomb et l'acide malique est mis en liberté. La dissolution, filtrée et convenablement évaporée, dépose des cristaux mamelonnés d'acide malique inactif.

MALATES.

L'acide malique étant bibasique, les malates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^8H^4O^8$, et les malates acides ou bimalates $MO,HO,C^8H^4O^8$.

Plusieurs malates se rencontrent dans l'organisation végétale; les fruits acides renferment presque tous du malate de potasse, de chaux ou de magnésie.

L'acide que l'on extrait de ces malates naturels exerce une action sur la lumière polarisée, et tous les sels auxquels il donne naissance possèdent la même propriété. A chacun de ces malates actifs correspond un malate inactif, ayant la même composition et se formant dans les mêmes conditions.

La composition des malates a été établie par les travaux successifs de MM. Liebig, Richardson, Merzdorff et Hagen.

Malate de potasse. — Ce sel est incristallisable, très déliquescent à l'air et insoluble dans l'alcool.

Bimalate de potasse. — Le bimalate de potasse est cristallin, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Malate de soude. — Ce sel est amorphe et déliquescent.

Bimalate de soude. — Le bimalate de soude est cristallin, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Malate d'ammoniaque. — Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Bimalate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^8$. — Le bimalate d'ammoniaque cristallise sous la forme de prismes droits rhomboïdaux ; l'angle du biseau est de 120° 30′, et les angles de face sont de 137° et 159° 25′. (M. Goupil.)

Ces cristaux se clivent facilement ; ils possèdent parfois des facettes hémiédriques.

Le bimalate d'ammoniaque se dissout dans l'eau. La dissolution aqueuse de ce sel dévie vers la gauche le plan de polarisation.

Dissous dans l'acide azotique, le bimalate d'ammoniaque dévie vers la droite la lumière polarisée.

Soumis à l'action d'une température de 160°, le bimalate d'ammoniaque perd de l'eau et laisse un résidu de *fumarimide.*

Le bimalate d'ammoniaque actif se combine avec le bitartrate d'ammoniaque droit.

Pour obtenir le bimalate d'ammoniaque, on neutralise par du carbonate d'ammoniaque la moitié d'une dissolution d'acide malique, et, après l'avoir mélangée avec la partie mise en réserve, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse.

Le bimalate d'ammoniaque inactif se prépare de la même manière : les cristaux qu'on obtient en premier lieu sont anhydres ; ils ont absolument la même forme que les cristaux du bimalate actif, seulement leurs faces sont couvertes de stries et beaucoup moins nettes. De plus, ils ne présentent aucune trace d'hémiédrie.

Les eaux mères dans lesquelles se sont formés ces premiers cristaux laissent déposer par l'évaporation spontanée un bimalate inactif, ayant la composition suivante : $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^8,2HO$. Ce sel affecte une tout autre forme que le bimalate anhydre dont nous venons de parler. Ses cristaux sont très limpides, et n'offrent pas de facettes hémiédriques.

Le bimalate d'ammoniaque inactif, soumis à l'action de la chaleur, donne les mêmes produits que le bimalate actif.

Malates de lithine. — Le malate neutre et le bimalate de lithine sont incristallisables.

Malate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^8,4HO$. — Le malate de baryte s'obtient en saturant à froid de l'acide malique par du carbonate de baryte. La liqueur, évaporée dans le vide , dépose des lames transparentes qui sont très solubles dans l'eau, et perdent à 220° 10 pour 100 environ de leur eau de cristallisation. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de ce sel, il se déshydrate complétement, et le malate anhydre qui se produit, étant insoluble dans l'eau, se précipite sous la forme de croûtes blanches amorphes.

Le malate de baryte anhydre est soluble dans une eau légèrement additionnée d'acide azotique ; l'ammoniaque ne le précipite pas de cette dissolution.

Bimalate de baryte. — Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Malate de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^8,2HO$ (à 100°). — Ce malate se présente sous deux aspects différents. On l'obtient sous la forme d'une masse cristalline quand on évapore une dissolution d'acide malique et de strontiane. Il se dépose sous la forme de mamelons lorsqu'on fait cristalliser une dissolution de carbonate de strontiane dans de l'acide malique.

Bimalate de strontiane. — Ce sel est cristallin, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. On l'obtient en versant de l'acide malique dans une dissolution de malate neutre de strontiane.

Malate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^8$. — Le malate neutre de chaux s'obtient sous différentes formes et avec diverses quantités d'eau.

Lorsqu'on neutralise de l'acide malique par de l'eau de chaux, la liqueur évaporée dans le vide, dépose des lames brillantes d'un malate de chaux qui contient 4 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel perd 2 équivalents d'eau à 100°, et abandonne le reste à 180°. Il est très soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de sa dissolution sous la forme de flocons blancs.

Quand on fait bouillir une dissolution aqueuse de ce malate de chaux, il se transforme en un malate à 2 équivalents d'eau, peu soluble, qui se précipite sous la forme d'une poudre grenue blanche.

On obtient le même sel grenu en faisant bouillir une dissolution d'acide malique dans laquelle on a ajouté un excès de craie pulvérisée.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de malate neutre de

soude et de chlorure de calcium, il se produit au bout de quelque temps des cristaux grenus de malate neutre de chaux.

Si l'on verse un sel de chaux, puis un excès d'ammoniaque caustique dans une dissolution de bimalate d'ammoniaque, il se dépose des cristaux brillants d'un malate de chaux contenant 5 équivalents d'eau.

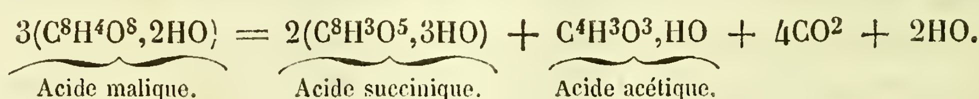
On obtient un malate neutre de chaux, contenant 6 équivalents d'eau de cristallisation, lorsqu'on sature par un carbonate alcalin une dissolution de bimalate de chaux. Ce sel se dépose en cristaux durs et brillants; il perd à 100° le tiers de son eau de cristallisation, et se déshydrate complétement à 150°.

Le même sel se forme quand on abandonne à lui-même le malate grenu encore humide. (MM. Dessaignes et Chautard.)

Enfin une dissolution ammoniacale de bimalate de chaux, convenablement évaporée, dépose, au bout de vingt-quatre heures, une abondante cristallisation d'un malate de chaux dont les cristaux sont hémiédriques, et qui dévie vers la droite le plan de polarisation. Ce sel est à peine soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

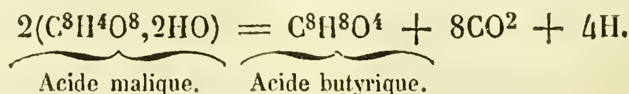
Si l'on place du malate de chaux sous une couche d'eau et dans un vase couvert par une feuille de papier, ce sel se convertit en succinate de chaux. L'hiver, cette transformation est accompagnée d'un dépôt de carbonate de chaux cristallisé, et de la production d'une matière mucilagineuse. L'été, il se forme des cristaux aiguillés de succinate de chaux, que des bulles de gaz, partant des couches inférieures du liquide, soulèvent au-dessus du malate non décomposé. (M. Dessaignes.)

On accélère la décomposition du malate de chaux en ajoutant dans l'eau, soit un peu de levûre de bière, soit une petite quantité de fromage en putréfaction. Il se forme alors de l'acide acétique et de l'acide carbonique :



$$\underbrace{3(C^8H^4O^8,2HO)}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{2(C^8H^3O^5,3HO)}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 4CO^2 + 2HO.$$

Si cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, la production de ce gaz doit être attribuée à une période de décomposition dans laquelle l'acide succinique se convertit en acide butyrique :



$$\underbrace{2(C^8H^4O^8,2HO)}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 8CO^2 + 4H.$$

On obtient encore, dans cette seconde phase de décomposition, une huile essentielle incolore, très soluble dans l'eau, et dont l'odeur agréable rappelle celle des pommes. (M. Liebig.)

Il se produit aussi dans la fermentation du malate de chaux, une certaine quantité de lactate de la même base. (M. Kohl.)

Bimalate de chaux. $CaO,HO,C^8H^4O^8,8HO$. — Le bimalate de chaux existe dans les végétaux : le tabac, les baies de *Rhus glabrum* ou *copallinum*, les tiges du *Geranium zonale*, et surtout les baies de sorbier en contiennent une assez grande quantité. On l'extrait en général de ce dernier fruit : dans ce but, on exprime, à l'aide d'une presse, le suc des baies de sorbier, et, après l'avoir saturé par de la chaux, on le porte à l'ébullition. Il se précipite bientôt du malate neutre de chaux ; ce sel est lavé à l'eau froide, puis dissous à chaud dans de l'acide azotique étendu de dix fois son volume d'eau. La liqueur dépose, en se refroidissant, des cristaux de bimalate de chaux.

Le bimalate de chaux forme de beaux prismes incolores et d'une limpidité parfaite. Les cristaux qui proviennent de dissolutions aqueuses pures ne présentent jamais trace d'hémiédrie ; ceux qui se déposent dans l'acide azotique étendu portent quatre facettes hémiédriques ; enfin le sel qui cristallise dans l'acide azotique concentré offre des facettes hémiédriques si développées, que les faces ordinaires du cristal disparaissent presque entièrement.

Le bimalate de chaux se dissout dans 50 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il perd environ 22 pour 100 d'eau à 100°, et se déshydrate complétement vers 180°.

Le bimalate de chaux inactif cristallise sous la même forme que le bimalate actif : les angles, le sens du clivage sont absolument les mêmes, seulement le sel inactif n'est jamais hémiédrique. On l'obtient en faisant dissoudre le malate neutre de chaux inactif dans l'acide azotique.

Il existe des malates doubles de chaux et de potasse, de chaux et de soude, de chaux et d'ammoniaque, que l'on obtient en saturant des dissolutions de bimalate de chaux par les alcalis. (M. Braconnot.)

Malate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^8,10HO$. — Le malate de magnésie cristallise en prismes droits rhomboïdaux. Ces cristaux prennent à 100° la composition suivante : $(MgO)^2,C^8H^4O^8,2HO$; ils sont solubles dans 28 parties d'eau environ.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de malate de magnésie, ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs, anhydres, qui prennent une consistance pâteuse quand on les soumet à l'action de la chaleur.

Pour obtenir le malate de magnésie, on fait bouillir une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a mis en suspension un léger excès de

magnésie. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à pellicule, dépose, en se refroidissant, des cristaux de malate de magnésie.

Bimalate de magnésie. $MgO,HO,C^8H^4O^8,4HO$. — Le bimalate de magnésie cristallise sous la forme de prismes aplatis, qui perdent 2 équivalents d'eau à 100°, et entrent en fusion à une température élevée.

Pour obtenir le bimalate de magnésie, on sature par du carbonate de magnésie la moitié d'une dissolution d'acide malique, et, après avoir ajouté dans la liqueur l'acide mis en réserve, on évapore jusqu'à cristallisation.

Malate d'alumine. — On connaît un malate neutre d'alumine. Ce sel est gommeux, acide aux réactifs et très soluble dans l'eau. La potasse et l'ammoniaque ne le précipitent pas de sa dissolution.

Il existe un malate d'alumine basique ; ce sel est à peine soluble dans l'eau.

Malate de manganèse. — Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau. On l'obtient en saturant de l'acide malique par du carbonate de manganèse.

Bimalate de manganèse. — Le bimalate de manganèse forme des cristaux roses, transparents. Ce sel est soluble dans 41 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Pour l'obtenir, on verse de l'acide malique dans une dissolution de malate neutre de manganèse. Le précipité blanc qui se forme est lavé rapidement à l'eau froide, puis redissous dans l'eau bouillante. Il cristallise par le refroidissement.

Malates de fer. — On connaît un malate et un bimalate de fer : ces deux sels sont bruns, gommeux, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels de peroxyde de fer dans lesquels on ajoute de l'acide malique ne sont plus précipités par les alcalis.

Malate de zinc. $(ZnO)^2,C^8H^4O^8,6HO$. — Le malate de zinc s'obtient en neutralisant une dissolution d'acide malique par du carbonate de zinc.

Si la saturation a été opérée à une température inférieure à 30°, la liqueur dépose par l'évaporation de petits cristaux brillants contenant 6 équivalents d'eau, et qui deviennent anhydres à 100°.

Lorsqu'on sature une dissolution bouillante d'acide malique par du

carbonate de zinc, la liqueur, filtrée et suffisamment concentrée, dépose par le refroidissement des cristaux contenant encore 6 équivalents d'eau, mais d'une tout autre forme que les précédents. Ce sont des prismes raccourcis, durs et brillants, terminés par un biseau ou par une face droite. Ces prismes sont solubles dans 55 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante. Ils retiennent encore 1/2 équivalent d'eau à 100°.

La dissolution aqueuse du malate de zinc actif dévie vers la droite le plan de polarisation.

Sous-malate de zinc. $(ZnO)^3,C^8H^4O^8,4HO$. — Ce sous-sel se produit quand on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a ajouté du carbonate de zinc. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse blanche, gélatineuse, qui devient rapidement grenue lorsqu'on la met en suspension dans de l'eau bouillante.

Le malate de zinc basique, chauffé à 200°, se transforme partiellement en fumarate de zinc.

Bimalate de zinc. $ZnO,HO,C^8H^4O^8,4HO$. — Ce sel cristallise en octaèdres aigus, à base carrée. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, fondent dans leur eau de cristallisation, et, lorsque cette eau s'est dégagée, se convertissent en une masse gommeuse.

Pour obtenir le bimalate de zinc, on ajoute de l'acide malique à une dissolution de malate neutre de zinc, puis on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

Le sel ainsi obtenu doit être lavé avec de l'alcool.

Malates d'étain. — Le malate et le bimalate d'étain sont incristallisables, déliquescents, et très solubles dans l'eau.

Malate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^8,6HO$. — Le malate de plomb est le précipité blanc, caillebotté, que l'on obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de malate d'ammoniaque ou de malate de chaux.

Ce sel présente la propriété curieuse de passer du jour au lendemain, avec ou sans le contact de l'eau, de l'état amorphe à l'état cristallin. Ce caractère distingue l'acide malique des autres acides. Le malate de plomb cristallisé affecte la forme d'aiguilles quadrilatères, qui partent d'un centre commun.

Le malate de plomb se dissout à peine dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chaude, l'acide azotique, l'acide acétique, l'acide malique et l'acétate de plomb.

Une dissolution aqueuse de malate de plomb, saturée à l'ébullition, dépose ce sel par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles fines et brillantes.

Lorsqu'on traite un excès de malate de plomb par l'eau bouillante, la partie du sel qui ne se dissout pas, entre en fusion et se convertit en une masse transparente et poisseuse.

Le malate de plomb amorphe perd son eau de cristallisation par une simple dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique. Le même sel, cristallisé, se dessèche plus difficilement, et n'abandonne les dernières traces d'eau qu'à une température de 150°.

Le malate de plomb, qui entre en fusion dans l'eau bouillante, ne fond pas dans une étuve dont la température dépasse 100°, et conserve encore sa forme cristalline après avoir perdu son eau de cristallisation. Vers 170° il devient opaque et prend un aspect lanugineux ; enfin il se décompose à 220°, et se convertit en fumarate de plomb.

La seule différence qui existe entre le malate de plomb actif et le malate inactif de la même base, c'est que ce dernier met plus de temps à devenir cristallin ; ce caractère peut servir à distinguer les deux sels : si on les dissout ensemble dans de l'eau bouillante, le malate actif cristallise au bout de vingt-quatre heures en houppes brillantes, tandis que le malate inactif se dépose à l'état amorphe sur les parois du vase. Ce n'est qu'au bout de quelques jours que ce précipité amorphe disparaît et se trouve remplacé par des aiguilles parfaitement semblables à celles du malate de plomb actif.

Malate de plomb basique. $(PbO)^4,C^8H^4O^8$. — Le malate de plomb basique est incristallisable. Ce sel se dissout à peine dans l'eau ; toutefois il est assez soluble pour que ses fragments humides ramènent au bleu le papier rouge de tournesol. Il se dissout dans l'acétate de plomb.

Le malate de plomb basique n'est pas fusible dans l'eau pure et bouillante, mais il entre aisément en fusion dans une eau additionnée d'acide acétique : ceci tient évidemment à ce qu'il se convertit en sel neutre.

Pour obtenir le malate de plomb basique, on verse de l'acétate de plomb dans un malate additionné d'ammoniaque, ou bien on fait digérer du malate neutre de plomb avec de l'ammoniaque.

Malate d'antimoine et de potasse. — Ce sel est cristallin ; on le prépare en saturant du bimalate de potasse par de l'oxyde d'antimoine.

Malate d'antimoine et d'ammoniaque. — Le malate d'antimoine et d'ammoniaque forme de gros cristaux dans lesquels les facettes hémiédriques sont très développées.

Pour obtenir ce sel, on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de bimalate d'ammoniaque dans laquelle on a ajouté de l'oxyde

d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par l'évaporation spontanée, de beaux cristaux de malate d'antimoine et d'ammoniaque. (M. Pasteur.)

Malates de mercure. — La composition des malates de mercure n'a pas été déterminée.

Lorsqu'on fait digérer du protoxyde de mercure avec de l'acide malique, on obtient une poudre cristalline qui se décompose par un contact prolongé avec de l'eau bouillante ; le même sel se produit quand on mélange des dissolutions de malate neutre de potasse et d'azotate de protoxyde de mercure.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure, la liqueur filtrée dépose par le refroidissement de petits cristaux acides au papier de tournesol et solubles dans l'eau.

Lorsque le bi-oxyde de mercure est en excès, on obtient en outre un sous-sel insoluble et de couleur jaune. (M. Harff.)

Malate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^4O^8$. — Le malate d'argent est le précipité blanc grenu, que l'on produit en versant de l'azotate d'argent dans du malate ou du bimalate d'ammoniaque.

Ce sel, soumis à la dessiccation, prend une teinte jaunâtre ; lorsqu'on le chauffe fortement, après l'avoir desséché, il fond, se boursoufle, et finit par se décomposer en laissant un résidu d'argent métallique.

On n'a pas encore obtenu le bimalate d'argent.

DISTILLATION DE L'ACIDE MALIQUE, ACIDES MALÉIQUE ET PARAMALÉIQUE.

L'acide malique, chauffé sans précaution, donne les produits ordinaires de la distillation des matières organiques, c'est-à-dire de l'eau, des gaz inflammables, de l'acide acétique, du goudron, etc., et un résidu de charbon ; mais lorsqu'on expose l'acide malique à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, il se dédouble, au contraire, d'une manière très simple. (Pelouze.)

Si l'on introduit quelques grammes d'acide malique dans une cornue placée dans un bain d'huile, dont on élève la température à 200° environ, l'acide malique se décompose rapidement en eau et en un acide volatil qui passe dans le récipient. On a donné le nom d'*acide maléique* à cet acide. Il a pour composition : $C^8H^2O^6,2HO$, et ne diffère de l'acide malique que par 2 équivalents d'eau.

Lorsqu'on distille rapidement l'acide maléique, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en acide maléique anhydre : $C^8H^2O^6$.

Mais si, au lieu de porter rapidement l'acide maléique à une température capable de le sublimer, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés seulement au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire entre 130° et 140°, on obtient un nouvel acide, découvert par M. Lassaigne, parmi les produits de la distillation de l'acide malique, et trouvé plus tard dans la fumeterre. Cet acide a été nommé *acide fumarique* ou *paramaléique*.

La transformation de l'acide maléique en acide fumarique n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz ou de vapeurs : c'est une modification isomérique. Elle permet d'expliquer facilement plusieurs faits qui se rattachent à la distillation de l'acide malique.

A 175°, cet acide donne des quantités à peu près égales d'acide maléique et d'acide fumarique ; à 150°, il se change complétement en acide fumarique ; à 200°, il ne fournit, pour ainsi dire, que de l'acide maléique.

A 200°, l'acide maléique distille à mesure qu'il se produit, et se soustrait à la transformation isomérique par sa volatilité ; mais à 150°, température insuffisante pour en déterminer la volatilisation, il subit complétement cette transformation isomérique. A des températures intermédiaires, à 175°, par exemple, la distillation de l'acide maléique marche avec lenteur, et l'on conçoit alors qu'une partie de cet acide puisse subir la modification moléculaire qui le constitue à l'état d'acide fumarique.

Certains malates peuvent se changer en maléates ou en paramaléates, par une application convenable de la chaleur.

ACIDE MALÉIQUE. $C^8H^2O^6,2HO$.

C^8	600,00	41,37
H^2	25,00	1,72
O^6	600,00	41,37
$(HO)^2$	225,00	15,54
	1450,00	100,00

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale ; sa saveur est nauséabonde et métallique comme celle de l'acide succinique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse de l'acide maléique ne trouble pas l'eau de chaux ; elle produit dans l'eau de baryte un précipité blanc qui ne tarde pas à devenir cristallin. Ce précipité est soluble dans l'acide maléique et dans un excès d'eau de baryte.

L'acide maléique forme, dans une dissolution étendue d'acétate de plomb, un précipité blanc, qui se convertit rapidement en lamelles cristallines et brillantes. Si la dissolution d'acétate de plomb est très concentrée, la liqueur se prend en une masse gélatineuse qui se change lentement en cristaux lamellaires d'un aspect micacé.

L'acide maléique, mis en contact avec du fromage en putréfaction, se transforme en acide succinique. (M. Dessaignes.)

L'acide maléique, soumis à l'action de la chaleur, fond à 130°, entre en ébullition vers 160°, et se convertit alors en acide maléique anhydre. Si l'on fait bouillir de l'acide maléique dans un tube de verre long et étroit, afin de faire retomber sur l'acide l'eau qui s'en dégage ; il se transforme en acide fumarique. La même modification isomérique s'opère dans un tube scellé aux deux extrémités. (Pelouze.)

Pour obtenir l'acide maléique, on remplit au quart environ une cornue avec de l'acide malique ordinaire, et l'on soumet cet acide à une distillation rapide. Il passe dans le récipient un mélange de vapeurs d'eau et d'acide maléique. On arrête l'opération dès que le résidu que contient la cornue commence à devenir visqueux, puis on évapore convenablement le liquide distillé, qui dépose, en se refroidissant, des cristaux d'acide maléique.

MALÉATES.

L'acide maléique étant bibasique, les maléates neutres auront pour formule $(MO)^2,C^8H^2O^6$; les maléates acides ou bimaléates, $MO,HO,C^8H^2O^6$.

L'étude des maléates a été faite par M. Th. Büchner. Voici le tableau des formules des principaux sels qu'il a trouvés :

Maléate neutre de potasse	$(KO)^2,C^8H^2O^6$.
Bimaléate de potasse.	$KO,HO,C^8H^2O^6,HO$.
Bimaléate de soude.	$NaO,HO,C^8H^2O^6,6HO$.
Bimaléate de soude (à 100°)	$NaO,HO,C^8H^2O^6$.
Bimaléate d'ammoniaque.	$(AzH^3,HO),HO,C^8H^2O^6$.
Maléate de baryte	$(BaO)^2,C^8H^2O^6,4HO$.
Maléate de baryte (à 100°)	$(BaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Bimaléate de baryte	$BaO,HO,C^8H^2O^6,4HO$.
Bimaléate de baryte (à 100°).	$BaO,HO,C^8H^2O^6$.
Maléate de strontiane	$(StO)^2,C^8H^2O^6,10HO$.
Maléate de strontiane (à 100°)	$(StO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Bimaléate de strontiane	$StO,HO,C^8H^2O^6,4HO$.
Bimaléate de strontiane (à 100°).	$StO,HO,C^8H^2O^6$.
Maléate de chaux	$(CaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Maléate de chaux (à 100°).	$(CaO)^2,C^8H^2O^6$.
Bimaléate de chaux	$CaO,HO,C^8H^2O^6,5HO$.

Bimaléate de chaux (à 100°)	$CaO,HO,C^8H^2O^6$.
Maléate de magnésie.	$(MgO)^2,C^8H^2O^6,8HO$.
Maléate de magnésie (à 100°).	$(MgO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Bimaléate de magnésie.	$MgO,HO,C^8H^2O^6,6HO$.
Bimaléate de magnésie (à 100°).	$MgO,C^8H^2O^6$.
Maléate de zinc	$(ZnO)^2,C^8H^2O^6,4HO$.
Maléate de plomb	$(PbO)^2,C^8H^2O^6,6HO$.
Maléate de plomb (à 100°).	$(PbO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Maléate de cuivre	$(CuO)^2,C^8H^2O^6,2HO$.
Maléate de cuivre (à 100°)	$(CuO)^2,C^8H^2O^6$.
Maléate d'argent.	$(AgO)^2,C^8H^2O^6$.
Bimaléate d'argent.	$AgO,HO,C^8H^2O^6$.

Maléate de potasse. $(KO)^2,C^8H^2O^6$. — Ce sel forme des cristaux radiés, mous comme la cire, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le maléate neutre de potasse s'obtient en saturant une dissolution d'acide maléique par du carbonate de potasse. La liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, ne tarde pas à cristalliser.

Bimaléate de potasse. $KO,HO,C^8H^2O^6,HO$. — Ce sel est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide maléique dans une dissolution de maléate de potasse, ou bien on neutralise la moitié d'une dissolution d'acide maléique par du carbonate de potasse, et l'on mélange cette liqueur avec l'acide mis en réserve.

Maléate d'ammoniaque. — Le maléate d'ammoniaque est cristallin, déliquescent, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en évaporant dans le vide une dissolution d'acide maléique sursaturée par de l'ammoniaque.

Bimaléate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^2O^6$. — Ce sel forme des lames brillantes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour l'obtenir, on sature par de l'ammoniaque un poids connu d'acide maléique, puis on ajoute dans la dissolution une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée. La liqueur, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux de bimaléate d'ammoniaque.

Maléate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$. — Le maléate de chaux forme des aiguilles solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour obtenir le maléate de chaux, on sature une dissolution d'acide maléique par du carbonate de chaux, et, après avoir filtré la liqueur, on la concentre à une chaleur modérée. (M. Büchner.)

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de deux dissolutions,

l'une de chlorure de calcium, l'autre de maléate de potasse, il se dépose des cristaux aiguillés, qui se dissolvent difficilement dans l'eau. (Pelouze.)

Le maléate de chaux, mis en contact avec du fromage et exposé dans un milieu dont la température s'élève de 30° à 35°, se transforme en succinate de chaux. (M. Dessaignes.)

Maléate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Le maléate de plomb est le précipité blanc que l'on obtient en versant de l'acide maléique dans une dissolution étendue d'acétate de plomb.

Ce sel se transforme en paillettes brillantes; il est peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'acide azotique.

Maléate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^2O^6$. — Le maléate d'argent est le précipité blanc qui se produit quand on verse une dissolution de maléate de potasse ou de maléate d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate d'argent. Ce précipité se change rapidement en cristaux transparents, d'un éclat adamantin. (M. Liebig.)

Bimaléate d'argent. $AgO,HO,C^8H^2O^6$ (à 100°). — Ce sel forme des aiguilles fines et incolores. On l'obtient en évaporant à une douce chaleur un mélange formé de dissolutions d'acide maléique et d'azotate d'argent.

ACIDE FUMARIQUE OU PARAMALÉIQUE. C^4HO^3,HO.

C^4	300,00	41,37
H	12,50	1,72
O^3	300,00	41,37
HO	112,50	15,54
	725,00	100,00

L'acide fumarique cristallise en prismes déliés, tantôt rhomboïdaux, tantôt hexaédriques. Ces cristaux sont inodores, leur saveur est faible, mais franchement acide; ils fondent difficilement et se volatilisent au-dessus de 200°. Lorsqu'on les chauffe avec de l'acide plombique, ils dégagent d'abord de l'eau, puis finissent par brûler sans donner naissance à de l'acide formique.

L'acide fumarique est beaucoup moins soluble que l'acide maléique ; il exige 200 parties d'eau pour se dissoudre. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide azotique étendu.

La dissolution aqueuse d'acide fumarique ne trouble pas les eaux de baryte, de strontiane et de chaux ; elle forme dans l'acétate de plomb un précipité amorphe qui ne cristallise pas, comme le maléate de plomb.

Mais de tous les caractères de l'acide fumarique, le plus sensible est celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme avec l'oxyde d'argent un sel aussi insoluble que le chlorure du même métal ; l'acide chlorhydrique ne trouble pas la dissolution d'un sel d'argent dans laquelle on a mis un excès de fumarate de soude.

L'acide fumarique se convertit par la fermentation en acide succinique. (M. Dessaignes.)

L'acide fumarique, qui se produit par l'action de la chaleur sur l'acide maléique, se rencontre aussi dans l'organisation végétale. Il existe dans le lichen d'Islande, le *Glaucium luteum*, les champignons, la fumeterre, etc.

Pour retirer l'acide fumarique de la fumeterre (*Fumaria officinalis*), on exprime le suc de cette plante, et après avoir coagulé par l'ébullition les substances albumineuses qu'il peut contenir, on précipite la liqueur par l'acétate de plomb. Le fumarate de plomb, ainsi produit, est lavé avec soin ; on le met ensuite en suspension dans de l'eau chaude, puis on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare, en filtrant, le sulfure de plomb qui s'est formé, et l'on abandonne la liqueur au refroidissement. Elle dépose des cristaux d'acide fumarique qui sont généralement colorés ; pour les obtenir incolores, on les redissout dans l'eau bouillante, et, après avoir traité la liqueur par du charbon animal, on la concentre convenablement. (M. Demarçay.)

On peut aussi purifier l'acide fumarique en le faisant dissoudre à chaud dans de l'acide azotique étendu qui détruit la matière colorante. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont tout à fait incolores. Afin de les débarrasser de la petite quantité d'acide azotique qu'ils retiennent, on les redissout dans l'eau bouillante et l'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

On a proposé de transformer le fumarate de plomb en bifumarate d'ammoniaque, de purifier ce sel par des cristallisations successives, puis de le décomposer par l'acide azotique. On obtient par ce procédé de l'acide fumarique très pur. (M. Delffs.)

L'acide malique, mêlé avec son poids de potasse caustique, se change complétement vers 150° en acide fumarique. Le mélange, dissous dans de l'eau bouillante et sursaturé par de l'acide azotique, laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide fumarique parfaitement pur. (Pelouze.)

FUMARATES.

L'acide fumarique étant monobasique, les fumarates ont pour formule : MO,C^4HO^3.

Nous donnerons ici le tableau des formules des principaux fumarates telles qu'elles ont été établies par le travail récent de M. Rieckher :

Fumarate de potasse	$KO,C^4HO^3,2HO$.
Fumarate de potasse (à 100°)	KO,C^4HO^3.
Bifumarate de potasse	$KO,(C^4HO^3)^2,HO$.
Fumarate de soude	$NaO,C^4HO^3,3HO$.
Bifumarate d'ammoniaque	$(AzH^3,HO),HO,(C^4HO^3)^2$.
Fumarate de baryte	BaO,C^4HO^3.
Fumarate de strontiane	$StO,C^4HO^3,3HO$.
Fumarate de strontiane (à 200°)	StO,C^4HO^3.
Fumarate de chaux	$CaO,C^4HO^3,3HO$.
Fumarate de magnésie	$MgO,C^4HO^3,4HO$.
Fumarate de magnésie (à 100°)	$MgO,C^4HO^3,2HO$.
Fumarate de magnésie anhydre	MgO,C^4HO^3.
Fumarates de zinc	$ZnO,C^4HO^3,4HO$.
	$ZnO,(C^4HO^3)^2,3HO$.
Fumarates de plomb	$PbO,C^4HO^3,3HO$.
	$PbO,C^4HO^3,2HO$.
	$3PbO,C^4HO^3$.
	$3PbO,(C^4HO^3)^2$.
Fumarate de cuivre	$CuO,C^4HO^3,3HO$.
Fumarate de cuivre (à 100°)	CuO,C^4HO^3,HO.
Fumarate de cuivre anhydre	CuO,C^4HO^3.
Fumarate d'argent	AgO,C^4HO^3.

Fumarate de potasse. $KO,C^4HO^3,2HO$. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales ou en lames prismatiques groupées en étoiles. Ces cristaux perdent leur transparence par une faible élévation de température. Si on les chauffe à 100°, ils deviennent anhydres. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour obtenir le fumarate de potasse, on neutralise une dissolution d'acide fumarique par du carbonate de potasse, et l'on concentre convenablement la liqueur.

Bifumarate de potasse. $KO,(C^4HO^3)^2,HO$. — Le bifumarate de potasse forme des prismes obliques, dont la saveur est acide et agréable. Ces cristaux perdent à 200° leur eau de cristallisation ; ils sont moins solubles dans l'eau que les cristaux de fumarate neutre de potasse, et se dissolvent en petite quantité dans l'alcool étendu et chaud.

Le bifumarate de potasse se produit quand on ajoute de l'acide fumarique dans une dissolution de fumarate neutre de potasse.

Fumarate d'ammoniaque. — Le fumarate d'ammoniaque est très soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de ce sel, soumise à l'évaporation, dépose des cristaux de bifumarate d'ammoniaque.

Bifumarate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,(C^4HO^3)^2$. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool; lorsqu'on les soumet à la distillation, ils donnent une substance semblable à la fumarimide, et qui se transforme lentement en acide aspartique sous l'influence de l'acide chlorhydrique. (M. Dessaignes.)

Pour obtenir le bifumarate d'ammoniaque, on évapore avec soin une dissolution d'acide fumarique, qui a été neutralisée par l'ammoniaque.

Fumarate de chaux. $CaO,C^4HO^3,3HO$. — Ce sel se rencontre dans la nature; la fumeterre en renferme une quantité notable.

On l'obtient dans les laboratoires en évaporant une dissolution de chlorure de calcium à laquelle on a ajouté un fumarate alcalin ou bien une dissolution d'acide fumarique, dans laquelle on a mis de l'acétate de chaux.

Le fumarate de chaux se dépose en cristaux prismatiques durs et brillants. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le fumarate de chaux se convertit, par la fermentation, en succinate de chaux. (M. Dessaignes.)

Fumarate de plomb. $PbO,C^4HO^3,3HO$. — Le fumarate de plomb cristallise en aiguilles brillantes. Ce sel est insoluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans l'acide acétique. L'acide azotique le décompose, s'empare du plomb, et met l'acide fumarique en liberté.

Le fumarate de plomb se précipite sous la forme d'une poudre cristalline quand on verse une dissolution étendue de fumarate de potasse dans une dissolution d'acétate de plomb aiguisée d'acide acétique. Si l'on fait bouillir la liqueur, le fumarate de plomb se dissout et cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes, qui s'agglomèrent confusément.

Fumarate d'argent. AgO,C^4HO^3. — Le fumarate d'argent est le précipité blanc que l'on obtient en versant de l'acide fumarique, ou un fumarate alcalin, dans une dissolution d'azotate d'argent.

Ce sel fait explosion quand on le chauffe ; il est remarquable par son peu de solubilité : 1 partie d'acide fumarique, dissoute dans 200 000 parties d'eau, produit encore un trouble très sensible dans une dissolution d'azotate d'argent.

Le fumarate d'argent est soluble dans l'ammoniaque caustique ; la dissolution dépose en s'évaporant des petits cristaux prismatiques de fumarate d'argent ammoniacal.

FUMARAMIDE. $C^4H^3AzO^2$.

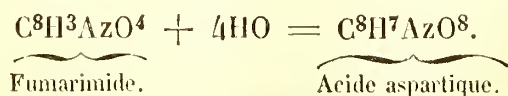
La fumaramide se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther fumarique ; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. (M. Hagen.)

FUMARIMIDE. $C^8H^3AzO^4$.

Le bimalate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, fond à 200°, dégage une eau légèrement ammoniacale, et se transforme en une masse gommeuse de couleur rougeâtre, qui est très peu soluble dans l'eau.

Ce produit, purifié par des lavages à l'eau chaude, prend l'aspect d'une poudre amorphe, colorée en rouge-brique. Il a reçu le nom de *fumarimide*.

La fumarimide est soluble à chaud dans les acides concentrés. Si on la chauffe pendant quelques heures avec de l'acide azotique ou, mieux encore, avec de l'acide chlorhydrique, elle se convertit en acide aspartique inactif :



$$\underbrace{C^8H^3AzO^4}_{\text{Fumarimide.}} + 4HO = \underbrace{C^8H^7AzO^8}_{\text{Acide aspartique.}}.$$

Le bimaléate et le bifumarate d'ammoniaque, soumis à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, donnent un produit qui ressemble beaucoup à la fumarimide. (M. Dessaignes.)

MALAMIDE. $C^4H^4AzO^3$.

C^4	300,00	36,36
H^4	50,00	6,06
Az	175,00	21,22
O^3	300,00	36,36
	825,00	100,00

La malamide a été découverte par M. Demondésir.

Cette substance cristallise en prismes droits rectangulaires, terminés par des biseaux. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool, et dévie vers la gauche le plan de polarisation. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'éther malique pur.

La malamide se combine équivalents à équivalents avec la tartramide.

ASPARAGINE.

Nous placerons ici une substance azotée, l'asparagine, qui présente la même composition que la malamide.

L'asparagine a été découverte par Vauquelin et Robiquet, et étudiée ensuite avec soin par MM. Henry et Plisson. Elle existe dans les pousses d'asperges, le bois de réglisse, la racine de guimauve, la grande consoude, les pommes de terre, etc.

Pour préparer l'asparagine, il suffit ordinairement d'exprimer le suc des plantes qui contiennent cette substance, et de l'évaporer pour obtenir une cristallisation d'asparagine. (Boutron et Pelouze.)

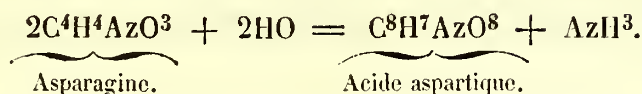
L'asparagine est incolore ; elle cristallise en prismes à base rhombe ou raccourcis à six pans. Sa saveur est fraîche et fade. Lorsqu'on la chauffe, elle perd 1 équivalent d'eau.

Elle est très soluble dans l'eau bouillante, dans les acides, les dissolutions alcalines étendues, et insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et les huiles essentielles.

L'asparagine, en dissolution dans l'eau ou dans les alcalis, dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux ; elle exerce la rotation vers la droite quand elle est dissoute dans les acides.

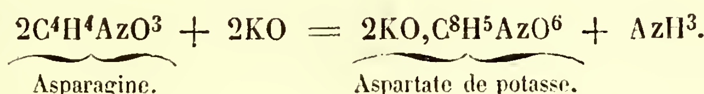
L'asparagine se convertit, sous l'influence de l'eau, en aspartate d'ammoniaque : on opère cette transformation en chauffant une dissolution d'asparagine dans un tube scellé à la lampe, et assez résistant pour supporter une pression de 2 ou 3 atmosphères. (Boutron et Pelouze.)

Traitée à chaud par les acides, l'asparagine dégage de l'ammoniaque et se change en acide aspartique :



$$\underbrace{2C^4H^4AzO^3}_{\text{Asparagine.}} + 2HO = \underbrace{C^8H^7AzO^8}_{\text{Acide aspartique.}} + AzH^3.$$

La même transformation s'opère avec les dissolutions alcalines concentrées. On a en effet :



$$\underbrace{2C^4H^4AzO^3}_{\text{Asparagine.}} + 2KO = \underbrace{2KO,C^8H^5AzO^6}_{\text{Aspartate de potasse.}} + AzH^3.$$

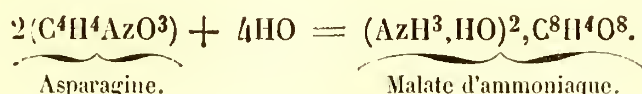
Si l'on fait fondre un mélange d'asparagine et de potasse caustique, il se produit d'abord de l'aspartate de potasse, puis ce sel se décompose en oxalate et en acétate de potasse.

L'acide azotique, saturé d'acide azoteux, transforme l'asparagine en acide malique :



$$\underbrace{2C^4H^4AzO^3}_{\text{Asparagine.}} + 2AzO^3 = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 4Az + 2HO. \text{ (M. Piria.)}$$

M. Piria a proposé de considérer l'asparagine comme l'amide de l'acide malique. En ajoutant, en effet, 2 équivalents d'eau à l'asparagine, on retrouve la composition du malate neutre d'ammoniaque :



$$\underbrace{2(C^4H^4AzO^3)}_{\text{Asparagine.}} + 4HO = \underbrace{(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}}.$$

Mais pour que l'asparagine fût définitivement considérée comme l'amide de l'acide malique, il faudrait pouvoir la reproduire artificiellement par l'une des méthodes que l'on applique à la préparation des amides. Or, en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther malique, on obtient une amide qui n'est pas identique avec l'asparagine. (M. Demondésir.)

L'asparagine s'unit aux acides, et forme des composés dans lesquels elle joue le rôle de base : on connaît un azotate, un chlorhydrate, un sulfate, un oxalate et un tartrate d'asparagine. Elle se combine auss avec quelques oxydes métalliques, tels que la potasse, la chaux, les oxydes de zinc, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure. Ces composés s'obtiennent généralement en traitant les oxydes correspondants par une dissolution bouillante d'asparagine.

Lorsqu'on met l'asparagine en présence d'une substance azotée, qui

existe dans le jus de vesce, elle éprouve une espèce de fermentation et se convertit en succinate d'ammoniaque. (M. Piria.)

L'acide malique libre ou combiné avec les bases se transforme, dans des circonstances semblables, en acide succinique. (M. Dessaignes.)

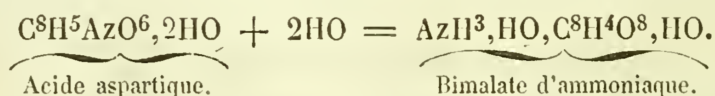
ACIDE ASPARTIQUE. $C^8H^5AzO^6,2HO$.

C^8	600,00	36,09
H^5	62,50	3,75
Az	175,00	10,52
O^6	600,00	36,09
$(HO)^2$	225,00	13,55
	1662,50	100,00

L'acide aspartique a été découvert par Plisson en 1827.

Cet acide prend naissance quand on soumet l'asparagine à l'action des acides ou des alcalis. Il se produit aussi lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique bouillant sur la fumarimide.

Si l'on considère, avec M. Piria, l'asparagine comme étant de la *malamide*, c'est-à-dire l'amide de l'acide malique, l'acide aspartique correspond à l'acide oxamique, et dérive du bimalate d'ammoniaque. L'acide aspartique ne diffère, en effet, du bimalate d'ammoniaque que par 2 équivalents d'eau :



$$\underbrace{C^8H^5AzO^6,2HO}_{\text{Acide aspartique.}} + 2HO = \underbrace{AzH^3,HO,C^8H^4O^8,HO.}_{\text{Bimalate d'ammoniaque.}}$$

Des observations récentes ont prouvé que l'acide aspartique obtenu avec l'asparagine dévie le plan de polarisation des rayons lumineux, tandis que l'acide aspartique préparé avec la fumarimide n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

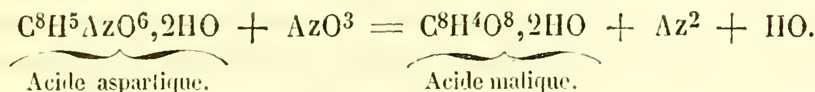
L'acide aspartique, comme l'acide malique, se présente donc sous deux modifications isomériques, que l'on désigne par les noms d'*acide aspartique actif* et d'*acide aspartique inactif*. (M. Pasteur.)

ACIDE ASPARTIQUE ACTIF.

L'acide aspartique actif cristallise en tables rectangulaires tronquées sur les angles. Ces cristaux ont une saveur aigrelette ; ils sont peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'eau, surtout dans l'eau chaude ; assez solubles dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et les dissolutions alcalines étendues.

L'acide aspartique actif, dissous dans les acides, dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux. Il exerce la rotation vers la gauche quand il est en dissolution dans les alcalis.

Lorsqu'on traite l'acide aspartique actif par de l'acide azotique contenant de l'acide azoteux, il se transforme en acide malique actif :



$$\underbrace{C^8H^5AzO^6,2HO}_{\text{Acide aspartique.}} + AzO^3 = \underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} + Az^2 + HO.$$

Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide aspartique actif dans l'acide chlorhydrique, il se dépose une combinaison cristalline de ces deux acides que l'on a nommée *chlorhydrate actif d'acide aspartique.*

On obtient des combinaisons correspondantes avec les acides azotique et sulfurique.

L'acide aspartique actif se prépare de plusieurs manières :

On peut faire bouillir une dissolution d'asparagine dans laquelle on a ajouté de l'oxyde de plomb. Il se forme un sel de plomb, que l'on purifie en le traitant par de l'eau bouillante et par de l'alcool. Ce sel est mis en suspension dans de l'eau, puis décomposé par de l'hydrogène sulfuré. On filtre la liqueur pour séparer le sulfure de plomb qui s'est formé, et on l'évapore jusqu'à cristallisation. (M. Plisson.)

L'acide aspartique actif se produit aussi quand on traite à chaud de l'asparagine par de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique étendus. La liqueur, saturée par de la craie ou du carbonate de magnésie, dépose de petits cristaux d'acide aspartique actif.

On peut traiter de l'asparagine par une dissolution étendue de potasse, il se produit un dégagement d'ammoniaque et de l'acide aspartique actif, qui reste combiné avec la potasse. En ajoutant dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique, on précipite l'acide aspartique. (M. Liebig.)

L'asparagine, traitée par une dissolution bouillante de baryte, dégage en abondance de l'ammoniaque, et se change en acide aspartique actif. Si l'on précipite la baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique, la liqueur, filtrée et suffisamment évaporée, dépose des cristaux d'acide aspartique. (MM. Boutron et Pelouze.)

ACIDE ASPARTIQUE INACTIF.

L'acide aspartique inactif se présente avec l'aspect de croûtes cristallines.

Cet acide est plus soluble dans l'eau que l'acide aspartique actif. Il se dissout aussi dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique.

L'acide aspartique inactif, dissous dans les acides, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on le traite par de l'acide azotique qui contient de l'acide azoteux, il se convertit en acide malique inactif. (M. Pasteur.)

L'acide aspartique inactif donne avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, des composés qui correspondent aux combinaisons que l'acide aspartique actif produit avec les mêmes acides.

Pour obtenir l'acide aspartique inactif, on chauffe à 200° du bimalate d'ammoniaque. Ce sel dégage de l'eau avec un peu d'ammoniaque, et prend l'aspect d'une masse gommeuse, de couleur rouge. On fait bouillir pendant quelques heures ce produit avec de l'acide chlorhydrique, puis on concentre la liqueur par l'évaporation. Elle dépose en se refroidissant des cristaux de chlorhydrate d'acide aspartique. On dissout ce sel dans de l'eau, et l'on partage la liqueur en deux parties égales. L'une de ces parties est saturée exactement par de l'ammoniaque, puis réunie à l'autre partie. Ce mélange dépose par le refroidissement une belle cristallisation d'acide aspartique inactif. (M. Dessaignes.)

ASPARTATES.

Les aspartates ont pour formule générale : $(MO)^2,C^8H^5AzO^6$; ils sont presque tous solubles dans l'eau ; leur saveur rappelle celle du bouillon de viande.

Les aspartates actifs ne diffèrent des aspartates inactifs que par leur forme cristalline et l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée.

Aspartate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^5AzO^6$. — L'aspartate neutre de potasse cristallise difficilement. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Aspartate d'ammoniaque. — L'aspartate d'ammoniaque s'obtient difficilement à l'état cristallin. Il est excessivement soluble dans l'eau.

Aspartate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^8H^5AzO^6,4HO$. — L'aspartate neutre de baryte actif se présente sous la forme de fines aiguilles d'un éclat soyeux. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau.

Lorsqu'on les chauffe à 160°, ils perdent 14,4 pour 100 d'eau. (M. Dessaignes.)

L'aspartate neutre de baryte inactif présente l'aspect d'une masse gommeuse ; il est incristallisable. (M. Wolff.)

Sous-aspartate de baryte. $(BaO)^3,C^8H^5AzO^6,5HO$. — Ce sel est blanc, cristallin. Il bleuit fortement le tournesol et perd 16,40 pour 100 d'eau à 160°.

Pour le produire, on ajoute peu à peu de la baryte hydratée dans une dissolution chaude et étendue d'aspartate neutre de baryte. La liqueur se prend en une masse cristalline, que l'on redissout dans l'eau bouillante et qui se dépose par le refroidissement en prismes assez gros et brillants.

Aspartate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^8H^5AzO^6$ (à 120°). — Ce sel est blanc, il se dissout facilement dans l'acide azotique, dans les dissolutions d'aspartate de potasse et d'acétate de plomb.

L'aspartate de plomb s'obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution d'aspartate de potasse.

Aspartate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^8H^5AzO^6$. — Ce sel est cristallin et d'un blanc jaunâtre.

Pour l'obtenir, on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution d'acide aspartique dans laquelle on a mis de l'oxyde d'argent, et après avoir filtré la liqueur, on l'abandonne au refroidissement. (M. Dessaignes.)

ACIDE LACTIQUE. $C^6H^5O^5,HO$.

C^6	450,00	40,00
H^5	62,50	5,55
O^5	500,00	44,44
(HO)	112,50	10,01
	1125,00	100,00

Historique.

L'acide lactique a été découvert par Schéele dans le petit-lait.

Propriétés.

La composition de l'acide lactique est remarquable : cet acide est formé, comme la plupart des substances neutres non azotées, de carbone et, de plus, d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent de l'eau.

L'acide lactique est un liquide incolore, inodore, incristallisable, d'une consistance sirupeuse, et dont la densité est égale à 1,21. Sa saveur est franchement acide et agréable. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; versé en petite quantité dans le lait, il en déter-

mine, soit à chaud, soit à froid, la coagulation ; aussi le lait caillé naturellement est-il toujours acide.

L'acide lactique ne produit aucun trouble dans l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux. Il précipite en blanc les dissolutions concentrées d'acétate de zinc et d'acétate de magnésie. Il dissout facilement le phosphate de chaux ; on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre les calculs de la vessie.

Lorsqu'on ajoute de l'acide lactique dans une dissolution bouillante d'acétate de potasse, ce sel se décompose; il se forme du lactate de potasse, et de l'acide acétique se dégage.

L'acide azotique bouillant convertit l'acide lactique en acide oxalique.

Lorsqu'on chauffe de l'acide lactique ou un lactate avec de l'acide sulfurique, il se produit un dégagement d'oxyde de carbone et une matière pulvérulente de couleur noire, dont la nature est mal connue. Cette propriété pourrait être utilisée pour la préparation de l'oxyde de carbone ; l'acide lactique en fournit à peu près le tiers de son propre poids. (Pelouze.)

Si l'on distille de l'acide lactique ou un lactate avec un mélange d'acide sulfurique, de chlorure de sodium et de peroxyde de manganèse, on obtient de l'aldéhyde et du chloral. (M. Staedeler.)

L'acide lactique se combine avec l'acide benzoïque, et forme un acide double que l'on a nommé *acide benzolactique*. (MM. Streker et Socoloff.)

État naturel. — Fermentation lactique.

L'acide lactique est abondamment répandu dans l'organisation animale. On le trouve, libre ou combiné, dans les muscles, dans le sang, dans l'urine, dans le lait. MM. Barreswil et Bernard ont constaté récemment sa présence dans le suc gastrique. M. Gobley l'a trouvé dans le jaune d'œuf.

L'acide lactique se rencontre également dans l'organisation végétale ; il existe dans presque tous les sucs végétaux que l'on a soumis à la fermentation. Les circonstances qui déterminent la production de l'acide lactique ont été examinées dans un Mémoire publié, il y a quelques années, sur la *fermentation lactique*. Depuis cette époque, on a pu obtenir à volonté des quantités considérables d'acide lactique. (Boutron et Fremy.)

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation végétale et animale paraît être le résultat d'une transformation qui s'est opérée sous l'influence d'une sorte de fermentation.

La plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, que l'on abandonne à l'air pendant quelque

temps et qui éprouvent un commencement d'altération, se transforment en *ferments lactiques*, et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, le ligneux, le sucre de lait, etc. Cette transformation est facile à comprendre ; si l'on compare, en effet, la composition des substances neutres que nous venons de nommer avec celle de l'acide lactique, on reconnaît que ces corps sont isomériques avec l'acide lactique, ou n'en diffèrent que par les éléments de l'eau : on peut donc dire que la fermentation lactique est, dans la plupart des cas, une modification isomérique, ou une transformation qui détermine la fixation des éléments de l'eau.

Ces généralités sur la fermentation lactique permettent d'expliquer la formation de l'acide lactique dans les cas les plus importants.

Le lait contient en suspension un corps gras auquel on donne le nom de *beurre*, et, en dissolution, deux corps neutres : l'un ressemble au sucre, et a été nommé *sucre de lait ;* l'autre est azoté et de nature albumineuse, on l'appelle *caséum.*

Si le lait est préservé du contact de l'air, le caséum ne se transformera pas en ferment lactique, et le lait peut se conserver indéfiniment. Si, au contraire, on expose le lait à l'air, le caséum qu'il contient s'altère et devient un ferment actif qui agit sur le sucre de lait et le transforme en acide lactique. Aussi le lait conservé à l'air pendant quelque temps devient-il très sensiblement acide.

Toutefois le caséum ne transforme pas ainsi en acide lactique tout le sucre de lait contenu dans le lait ; la fermentation s'arrête bientôt : lorsque l'acide lactique est en quantité convenable, il détermine la précipitation du caséum, le lait se coagule et le caséum, rendu insoluble, n'agit plus sur le sucre de lait ; si à ce moment on sature l'acide lactique par une base telle que la potasse, la soude ou la chaux, le caséum reprend sa solubilité et agit de nouveau sur le sucre de lait.

En saturant ainsi l'acide lactique à mesure qu'il se forme dans le lait, on peut transformer en acide lactique, non-seulement tout le sucre de lait contenu dans le lait, mais encore le sucre de lait qu'on aurait ajouté d'avance.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation animale, et surtout dans les liquides de l'estomac, se forme dans des circonstances semblables ; ce sont les substances azotées de toute espèce introduites dans l'estomac qui réagissent sur les matières neutres, telles que l'amidon et le sucre, et les transforment en acide lactique. On a aussi constaté que des membranes, exposées pendant un certain temps à l'air, peuvent transformer rapidement les matières neutres en acide lactique. (Fremy.)

La présence de l'acide lactique dans l'organisation végétale s'explique

avec la même facilité : lorsqu'on prend, en effet, de l'orge germée et qu'on l'expose à l'air pendant quelques jours, après l'avoir humectée, les grains deviennent fortement acides et contiennent de l'acide lactique. Dans ce cas, c'est la matière albumineuse du grain qui s'est transformée à l'air en ferment lactique et qui acidifie l'amidon.

L'altération rapide que les betteraves éprouvent souvent dans la fabrication du sucre est due en partie à la fermentation lactique. Les betteraves contiennent, en effet, une matière albumineuse qui se transforme en ferment lactique, lorsque ces racines sont exposées à l'air ; ce ferment agit sur le sucre et le change rapidement en acide lactique.

Le jus de betterave, conservé pendant quelques semaines au contact de l'air dans un lieu chaud, subit une altération pendant laquelle le sucre qu'il renferme se change en acide lactique, et sans doute en mannite, car cette dernière substance se forme quelquefois en proportion considérable.

Le suc d'oignon, de carotte, de céleri, de navet, ainsi que celui de toutes les autres plantes sucrées, s'aigrit à l'air en donnant de l'acide lactique.

L'eau *sure* des amidonniers, le levain, la jusée, la bière aigrie, le cidre qui a été conservé à l'air, les fermentations alcooliques dont la marche a été entravée, tous les liquides sucrés qu'on retire des végétaux et qu'on a exposés à l'air, contiennent de l'acide lactique. Les digestions difficiles en développent quelquefois de grandes quantités.

On arrête une fermentation lactique en coagulant le ferment par l'action de la chaleur, ou bien en le précipitant par le tannin.

On peut encore s'opposer à la fermentation lactique en préservant du contact de l'air la matière animale qui pourrait se transformer en ferment.

C'est sur ces principes que sont fondés les procédés de conservation des matières animales.

Préparation.

Pour préparer facilement de l'acide lactique, on fait fermenter, à une température de 25° à 30°, un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose ou d'amidon, et 200 grammes de craie en poudre. Il se forme ainsi de l'acide lactique, qui est saturé par la chaux au fur et à mesure de sa production. Cette fermentation exige en général dix à douze jours. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux de lactate de chaux, que l'on purifie par cristallisation. Le lactate de chaux, décomposé par l'acide oxalique, donne de l'acide lactique pur.

On obtient encore facilement du lactate de chaux en abandonnant en

contact du caséum, de la craie, une dissolution aqueuse de sucre de canne ou de glucose. La fermentation lactique s'établit dans la masse, et précède la fermentation butyrique. (Gélis et Pelouze.)

Le liquide exprimé de la choucroute, et saturé par du carbonate de zinc, donne par l'évaporation du lactate de zinc qui cristallise facilement, et dont on peut ensuite retirer l'acide lactique. (Liebig.)

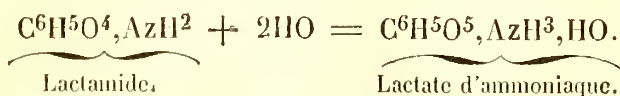
ACIDE LACTIQUE ANHYDRE. — LACTIDE, LACTONE.

L'acide lactique étendu d'eau se concentre par l'ébullition, mais une petite partie de cet acide distille en produisant des fumées blanches très épaisses. Le liquide sirupeux qui provient de cette concentration est l'acide lactique monohydraté $C^6H^5O^5,HO$. Entre 130° et 150°, il perd un équivalent d'eau et se change en acide lactique anhydre $C^6H^5O^5$ (Pelouze). A une température plus élevée, vers 250°, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et l'on trouve dans le col de la cornue et dans les récipients un corps neutre, la *lactide*, qui a pour formule $C^6H^4O^4$ (J. Gay-Lussac et Pelouze). On purifie facilement cette substance en la comprimant dans du papier à filtre et la dissolvant à chaud dans l'alcool. Elle cristallise, par le refroidissement, en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

L'acide lactique anhydre et la lactide sont insolubles dans l'eau ; mais au contact de ce liquide, ils se changent peu à peu en acide lactique ordinaire. Cette transformation a lieu immédiatement sous l'influence des bases.

La lactide a offert le premier exemple d'une substance neutre, se changeant par une simple hydratation en un acide énergique.

La lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme une substance facilement cristallisable, qui se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et à laquelle on a donné le nom de *lactamide* (Pelouze). En absorbant 2 équivalents d'eau, la lactamide se change en lactate d'ammoniaque :



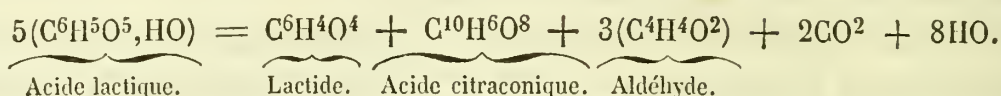
$$C^6H^5O^4,AzH^2 + 2HO = C^6H^5O^5,AzH^3,HO.$$

Lactamide. Lactate d'ammoniaque.

Lactone. — La lactide n'est pas le seul produit de la décomposition de l'acide lactique par la chaleur; elle est accompagnée d'une substance liquide, d'une odeur pénétrante, qui paraît être à l'acide lactique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique. Ce liquide, qui a été appelé *lactone*, a pour composition $C^{10}H^8O^4$.

Suivant M. Engelhardt, il se produit dans la distillation de l'acide lac

tique, non-seulement de la lactide et de la lactone, mais encore de l'aldéhyde et de l'acide citraconique :



$$\underbrace{5(C^6H^5O^5,HO)}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{C^6H^4O^4}_{\text{Lactide.}} + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide citraconique.}} + \underbrace{3(C^4H^4O^2)}_{\text{Aldéhyde.}} + 2CO^2 + 8HO.$$

La quantité d'aldéhyde qui se forme dans ces circonstances est assez considérable pour que M. Engelhardt ait proposé de préparer l'adhéhyde en distillant de l'acide lactique.

LACTATES.

L'acide lactique forme, avec les bases des sels neutres, des sels bibasiques et des bisels. Les lactates les mieux connus sont neutres et ont pour formule générale : $MO,C^6H^5O^5$.

La plupart des lactates sont solubles et cristallisables ; ils perdent leur eau de cristallisation à 100°, à l'exception du lactate de nickel. Lorsqu'on les chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique, ils donnent lieu à un dégagement abondant d'oxyde de carbone. (Pelouze.)

Les lactates, préparés avec l'acide lactique provenant de la fermentation du sucre, diffèrent sous plusieurs rapports des mêmes lactates obtenus avec l'acide lactique extrait de la chair musculaire. (M. Engelhardt.)

Ces différences sembleraient indiquer l'existence de deux modifications isomériques de l'acide lactique, cependant on ne trouve aucune dissemblance entre les caractères de l'acide lactique provenant du sucre et ceux de l'acide lactique extrait des muscles.

Lactate de potasse. — Ce sel est difficilement cristallisable et très soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on neutralise presque complétement une dissolution d'acide lactique par du carbonate de potasse, puis on soumet la liqueur à l'évaporation.

Lactate de soude. — Le lactate de soude cristallise difficilement. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Lactate d'ammoniaque. — Ce sel forme des cristaux prismatiques, qui tombent en déliquescence à l'air et deviennent acides.

Le lactate d'ammoniaque s'obtient en neutralisant de l'acide lactique sirupeux par de l'ammoniaque.

Lactate neutre de baryte. — Le lactate neutre de baryte est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Bilactate de baryte. $BaO,(C^6H^5O^5)^2,HO$. — Ce sel est cristallin, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il répand une odeur aromatique.

Pour obtenir le bilactate de baryte, on sature par de l'eau de baryte un poids connu d'acide lactique, puis on ajoute dans la liqueur une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée. Il se dépose bientôt des cristaux de bilactate de baryte que l'on purifie en les lavant avec de l'alcool ordinaire. (MM. Engelhardt et Maddrell.)

Lactate neutre de strontiane. $StO,C^6H^5O^5,3HO$. — Ce sel est très soluble dans l'eau.

Lactate neutre de chaux. $CaO,C^6H^5O^5$,4 et 5HO. —Le lactate de chaux se dépose d'une dissolution aqueuse ou alcoolique en petits cristaux mamelonnés d'une grande blancheur. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants, mais ce dernier liquide n'en dissout à froid que des traces.

Le lactate de chaux, soumis à la distillation, éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, puis se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique, de la métacétone et un liquide d'apparence huileuse. (M. Favre.)

Pour obtenir le lactate de chaux, on sature par du carbonate de chaux une dissolution bouillante d'acide lactique, et après avoir filtré la liqueur on la soumet à l'évaporation.

Le lactate de chaux se forme abondamment lorsqu'on abandonne à elle-même, pendant quelques semaines, à une température de 20° à 30°, une dissolution de sucre en présence du caséum et du carbonate de chaux.

Une infusion aqueuse de noix vomique, qui a fermenté pendant quelques jours, laisse déposer du lactate de chaux. (M. Corriol.)

Il existe quelques différences dans les caractères du lactate de chaux, selon qu'il a été obtenu avec l'acide lactique α (1), retiré des chairs musculaires, ou avec l'acide lactique β provenant de la fermentation du sucre.

Le sel de l'acide α, qui se dépose d'une dissolution aqueuse, contient

(1) Nous continuerons à désigner par α les lactates préparés avec l'acide lactique extrait des chairs musculaires, et par β les lactates obtenus avec l'acide lactique provenant de la fermentation du sucre.

4 équivalents d'eau ; le sel de l'acide β, cristallisé dans les mêmes conditions, renferme toujours 5 équivalents d'eau.

Le lactate α, soumis à l'action d'une température de 100°, retient plus longtemps son eau de cristallisation que le sel β.

Enfin, le sel α exige 12,4 parties d'eau pour se dissoudre, tandis que 9,5 parties d'eau suffisent pour dissoudre le sel β.

Lactate de chaux et de potasse. — Ce sel forme des cristaux durs, incolores et solubles dans l'eau. Pour l'obtenir, on précipite incomplétement une dissolution de lactate de chaux par du carbonate de potasse. La liqueur, concentrée par l'évaporation, dépose en se refroidissant, des cristaux de lactate double de chaux et de potasse. (M. Strecker.)

Combinaison de lactate de chaux et de chlorure de calcium. $CaO,C^6H^5O^5,CaCl,6HO$. — Cette combinaison cristallise en prismes. Pour l'obtenir, on ajoute du chlorure de calcium à une dissolution de lactate neutre de chaux, puis on soumet la liqueur à l'évaporation.

Bilactate de chaux. $CaO,(C^6H^5O^5)^2,3HO$. — Ce sel se présente sous la forme de masses cristallines semblables à de la wawellite. Il se dissout à chaud dans l'alcool absolu.

Le bilactate de chaux perd son eau de cristallisation à 80°; si on le chauffe davantage, il se colore rapidement en brun.

Pour l'obtenir, on ajoute au lactate neutre de chaux une quantité d'acide lactique égale à celle qu'il contient. (MM. Engelhardt et Maddrell.)

Lactate de magnésie. $MgO,C^6H^5O^5,4HO$ et $3HO$. — Le lactate de magnésie cristallise en prismes inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. On l'obtient directement en unissant la magnésie à l'acide lactique.

Le lactate α et le lactate β de magnésie n'ont pas le même aspect. Le sel α contient 4 équivalents d'eau, le sel β n'en renferme que 3. Enfin le sel α est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que le sel β.

Lactate de protoxyde de manganèse. $MnO,C^6H^5O^5,3HO$. — Ce sel se présente en gros cristaux brillants de couleur améthyste. Il est assez soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude. Il se dissout aussi dans l'alcool bouillant.

Le lactate de protoxyde de manganèse s'obtient en traitant le carbonate de manganèse par l'acide lactique.

Lactate de protoxyde de fer. $FeO,C^6H^5O^5,3HO$. — Le lactate de prot-

oxyde de fer forme de petits cristaux d'un blanc légèrement verdâtre, dont la dissolution ne se suroxyde à l'air qu'avec beaucoup de lenteur. On le prépare en décomposant le lactate de chaux par le sulfate de fer, ou en mêlant du lactate d'ammoniaque avec du protochlorure de fer en présence de l'alcool. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir de l'acide lactique étendu d'eau avec de la limaille de fer.

Le lactate de protoxyde de fer est employé en médecine dans le traitement de la chlorose.

Lactate de peroxyde de fer. — Ce sel présente l'aspect d'une masse amorphe, de couleur brune. Il est déliquescent à l'air et très soluble dans l'eau.

Lactate de chrôme. — Ce sel est incristallisable.

Lactate de zinc. $ZnO,C^6H^5O^5,2$ et $3HO$. — Le lactate de zinc se prépare en traitant le carbonate de zinc par une dissolution bouillante d'acide lactique. On peut aussi l'obtenir en abandonnant à la fermentation un mélange de lait, de glucose et de limaille de zinc ; il se dégage de l'hydrogène. On évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Le lactate de zinc α, préparé avec l'acide lactique des muscles, diffère sous plusieurs rapports du lactate de zinc β, obtenu avec l'acide lactique du sucre. Ainsi :

Le sel α cristallise en petites aiguilles fines et déliées, tandis que le sel β forme des croûtes brillantes ou de longues aiguilles incolores.

Le sel α contient 2 équivalents d'eau de cristallisation, tandis que le se lβ en renferme 3 équivalents.

Le sel β, chauffé à 100°, abandonne promptement son eau de cristallisation ; le sel α la retient pendant quelques heures. De plus, le sel β supporte facilement une température de 210° sans subir d'altération, au lieu que le sel α commence à se décomposer entre 100° et 150°.

Le sel α se dissout dans 5,7 parties d'eau froide, dans 2,8 parties d'eau bouillante et dans 2,2 parties d'alcool ; le sel β exige pour se dissoudre 58 parties d'eau froide, 6 parties d'eau bouillante, et il est à peu près insoluble dans l'alcool.

Lactate de cadmium. $CdO,C^6H^5O^5$. — Le lactate de cadmium s'obtient en dissolvant du carbonate de cadmium dans de l'acide lactique. Il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il se dépose d'une dissolution bouillante, il est anhydre.

Lactate de cobalt. $CbO,C^6H^5O^5,3HO$. — Ce sel forme de petits cristaux d'un rose légèrement violacé, qui sont insolubles dans l'alcool,

très peu solubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante.

Lactate de nickel. $NiO,C^6H^5O^5,3HO$. — Ce sel forme des aiguilles d'un beau vert-pomme, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool.

Le lactate de nickel renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation. Le sel α perd facilement cette eau à 100°, tandis que le sel β ne laisse dégager le troisième équivalent d'eau qu'à 130°. (M. Engelhardt).

Sous-lactate de protoxyde d'étain. $(SnO)^2,C^6H^5O^5$. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre blanche, cristalline. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide chlorhydrique et assez soluble dans l'acide acétique bouillant.

Le sous-lactate de protoxyde d'étain s'obtient en mélangeant des dissolutions de protochlorure d'étain et de lactate neutre de soude.

Lactate de plomb. — Lorsqu'on traite du carbonate de plomb par une dissolution bouillante d'acide lactique, on obtient une liqueur neutre qui dépose, par l'évaporation, une foule de petites pellicules, et acquiert en même temps une réaction acide.

Sous-lactates de bismuth. — Il existe plusieurs sous-lactates de bismuth.

Un sous-sel, cristallisé en aiguilles, se prépare en attaquant du carbonate ou de l'oxyde de bismuth hydraté par de l'acide lactique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées d'azotate neutre de bismuth et de lactate de soude, il se précipite une bouillie cristalline, formée d'azotate de soude et de lactate de bismuth. Si l'on redissout la masse dans une petite quantité d'eau, et qu'on abandonne la liqueur à elle-même, le lactate de bismuth se dépose bientôt à l'état de croûtes cristallines. (M. Engelhardt.)

Si l'on opère de la même manière, mais avec des liqueurs bouillantes, ou bien si l'on précipite incomplétement une dissolution de lactate de soude par de l'azotate de bismuth, on obtient une poudre cristalline dont la composition diffère de celle du lactate précédent.

On obtient un sous-lactate de bismuth insoluble, en précipitant du sulfate de bismuth par du lactate de baryte.

Lactate d'antimoine. — L'oxyde d'antimoine se dissout dans l'acide lactique et dans le bilactate de potasse, sans former de sels cristallisables.

Lactate de cuivre. $CuO,C^6H^5O^5 1\frac{1}{2}HO$ et $2HO$. — Le lactate de cuivre s'obtient en traitant du sulfate de cuivre par du lactate de baryte, ou en faisant bouillir une dissolution d'acide lactique dans laquelle on a ajouté du carbonate de cuivre.

Le sel α cristallise en mamelons d'un bleu de ciel, tandis que le sel β forme de gros cristaux verts ou d'un bleu très foncé.

Le sel α contient $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau de cristallisation, et ne perd cette eau que par un long séjour dans une étuve chauffée à 100°. Le sel β renferme 2 équivalents d'eau qu'il abandonne par une simple dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel α, soumis à l'action d'une chaleur graduellement croissante, ne subit aucune altération avant 210° ; mais à cette température il prend feu, brûle et laisse un résidu de cuivre métallique. Le sel β, chauffé dans les mêmes conditions, se décompose déjà vers 140°, en laissant du protoxyde de cuivre.

Enfin le sel α se dissout dans 1,95 partie d'eau froide, dans 1,24 partie d'eau bouillante et dans une faible proportion d'alcool, tandis que le sel β exige pour se dissoudre 6 parties d'eau froide, 22 parties d'eau bouillante, 115 parties d'alcool froid et 26 parties d'alcool bouillant.

Sous-lactates de cuivre. — Lorsqu'on prépare le lactate neutre de cuivre par le carbonate de cuivre et l'acide lactique, une partie de l'acide forme avec l'oxyde de cuivre des combinaisons basiques, parmi lesquelles se trouve un sel qui a pour formule $(CuO)^2,C^6H^5O^5$.

Lactate de peroxyde d'uranium. $U^2O^3,C^6H^5O^5$. — Ce sel est cristallin et de couleur jaune. On l'obtient en dissolvant le peroxyde d'uranium dans l'acide lactique.

Lactate de protoxyde de mercure. $Hg^2O,C^6H^5O^5,2HO$. — Ce sel est cristallin, de couleur rose ou cramoisie. On le produit en mélangeant des dissolutions bouillantes de lactate de soude et d'azotate de protoxyde de mercure.

Sous-lactate de peroxyde de mercure. $(HgO)^2,C^6H^5O^5$. — Ce sel forme des prismes brillants et incolores, qui s'effleurissent rapidement à l'air. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Le sous-lactate de peroxyde de mercure se prépare de la manière suivante. On sature à chaud une dissolution d'acide lactique par du bi-oxyde de mercure. La liqueur dépose par l'évaporation un sel jaune insoluble, tandis que le sous-lactate de mercure reste en dissolution. On filtre, puis on évapore de nouveau. Lorsque la liqueur est suffisam-

ment concentrée, on l'abandonne au repos ; elle laisse déposer, en se refroidissant, de beaux cristaux de sous-lactate de peroxyde de mercure.

Lactate d'argent. $AgO,C^6H^5O^5,2HO$. — Ce sel peut être préparé en faisant bouillir une dissolution d'acide lactique avec du carbonate d'argent. Il est neutre au papier de tournesol, presque insoluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans ce liquide bouillant; il noircit rapidement à la lumière. Le lactate d'argent perd son eau de cristallisation dans le vide ; il se décompose vers 100°. Sa dissolution aqueuse devient bleue par l'ébullition et laisse déposer des flocons bruns dont la formation est un indice de la décomposition de ce sel.

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS.

Plusieurs substances végétales, et principalement la noix de galle, l'écorce de chêne, de marronnier d'Inde, d'orme, de saule, les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines séves, etc., contiennent des matières astringentes particulières qui paraissent différer entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Ces matières sont considérées comme des acides faibles, et on leur a donné le nom générique de *tannins.*

Les tannins s'oxydent avec rapidité, surtout en présence des alcalis, et se convertissent en des corps différemment colorés. Ils précipitent les sels de fer au maximum en bleu, en noir, en gris ou en vert, et forment avec les peaux animales une substance imputrescible nommée *cuir.*

Nous décrirons d'abord le tannin qui existe dans la noix de galle, le sumac et l'écorce de chêne : c'est de tous les principes astringents contenus dans les végétaux, le plus important par ses applications à l'industrie.

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN. $C^{18}H^5O^9,3HO$.

C^{18}	1350,00	50,94
H^5	62,50	2,35
O^9	900,00	33,96
$(HO)^3$	337,50	12,75
	2650,00	100,00

Propriétés.

L'acide tannique est solide, blanc, sans odeur; sa saveur est fortement astringente; il est soluble dans l'eau et incristallisable; il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais l'éther le dissout moins facilement que l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit faiblement la teinture de tournesol; elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en acide gallique en dégageant de l'acide carbonique. Cette transformation est favorisée par la présence d'une matière animale, et constitue la *fermentation tannique.* (M. Robiquet fils.)

Le tannin pur et sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours en poudre. On ne le fait dissoudre qu'au moment de l'employer. Le chlore humide le décompose rapidement.

Certains acides minéraux, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, forment dans les dissolutions de tannin, des précipités blancs, solubles dans l'eau et insolubles dans un excès d'acide.

Ces précipités ont été longtemps considérés comme des combinaisons du tannin avec les acides; mais il semble résulter d'expériences récentes qu'ils sont produits uniquement par le tannin, qui, étant moins soluble dans les liqueurs acides que dans l'eau pure, se dépose de sa dissolution, quand on y ajoute un acide énergique. (M. Strecker.)

Le tannin, traité par l'acide azotique, se convertit en acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le tannin en prenant une teinte d'un brun jaunâtre. Si l'on chauffe la dissolution, elle se colore en rouge, puis en noir, et dégage de l'acide sulfureux. En traitant le tannin par de l'acide sulfurique moins concentré, on obtient une substance noire, qui a reçu le nom d'*acide mélangallique.* (M. Stenhouse.)

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque; il précipite les sels métalliques en brun ou en vert-olive.

Lorsqu'on fait réagir à chaud de l'acide sulfurique très étendu sur du tannin, il se forme de l'acide gallique et du glucose. (M. Strecker.)

Le tannin forme avec les bases des composés peu solubles : ainsi les dissolutions de potasse, de chaux, de baryte, sont précipitées par le tannin ; le tannin précipite presque tous les sels qui contiennent des alcalis organiques. Cette propriété est mise à profit pour arrêter, dans quelques cas d'empoisonnement, l'action des alcalis organiques ; elle peut aussi servir à isoler certaines bases végétales. Lorsqu'en effet on se propose d'isoler une base organique, on traite sa dissolution par du tannin, qui forme avec la base un tannate insoluble ; on décompose ensuite ce sel par de la chaux, il se forme du tannate de chaux insoluble, et la base se trouve mise en liberté. (M. Henry.)

Quand on neutralise une dissolution froide et concentrée de potasse par du tannin, la liqueur absorbe rapidement l'oxygène de l'air en prenant une teinte rouge, et il se produit un acide particulier, l'*acide tannoxylique*. (M. Buechner.)

Le tannin, chauffé à l'abri du contact de l'air, en présence d'une dissolution concentrée de potasse, se transforme en acide gallique ; lorsqu'on fait intervenir l'oxygène dans cette réaction, une partie de l'acide gallique qui se produit se convertit en *acide tannomélanique* $C^{14}H^{5}O^{7}$. (M. Buechner ; M. Chevreul.)

Si l'on traite le tannin par un mélange d'ammoniaque et de sulfite d'ammoniaque, on obtient un acide particulier $C^{14}H^{7}AzO^{8}$, nommé *acide gallamique*. (MM. A. et W. Knop.)

Le tannin ne trouble ni ne colore les sels de fer au minimum en dissolution étendue; mais lorsque le fer passe au maximum, le tannin précipite ces sels en noir.

Le tannin en dissolution dans l'eau est entièrement absorbé par les peaux animales. Il se forme ainsi une combinaison insoluble de tannin et de substance animale : l'eau ne retient plus de matière astringente, et l'on peut faire ainsi l'analyse d'une dissolution de tannin en pesant la peau avant et après l'absorption.

La peau qui s'est combinée avec le tannin porte le nom de *cuir ;* elle est devenue presque imputrescible et imperméable.

Les dissolutions de gélatine sont entièrement précipitées par le tannin et forment un précipité blanc, soluble, surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage.

Le tannin précipite l'émétique, l'amidon, l'albumine et presque toutes les matières animales ; il est employé dans la fabrication des vins blancs, pour coaguler une matière qui a reçu le nom de *glaïadine ;* cette substance peut exciter dans les vins blancs la fermentation visqueuse et les faire *tourner au gras*.

Le tannin est employé quelquefois en médecine pour arrêter les hémorrhagies.

Préparation.

Il serait difficile d'obtenir le tannin pur en le précipitant d'une dissolution aqueuse de noix de galle ou d'écorce de chêne au moyen des réactifs : le tannin retiendrait toujours des matières colorantes et éprouverait, en outre, pendant la précipitation, une altération plus ou moins grande. Pour préparer le tannin pur, on suit un procédé très simple, fondé principalement sur la solubilité du tannin dans l'éther.

On introduit de la noix de galle en poudre dans un *appareil à déplacement*, qui a été employé pour la première fois par M. Robiquet (pl. XLII, fig. 3), et qui se compose d'une allonge de verre AC, placée sur une carafe CD. Pour que la noix de galle reste dans l'allonge, on met au bec de l'allonge un bouchon F (fig. 4) recouvert de coton et portant des rainures qui permettent au liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle, de E en G, de l'éther du commerce qui contient toujours 10 pour 100 d'eau. Le tannin entre d'abord en dissolution dans l'éther et se trouve ensuite précipité, sous la forme d'un sirop épais, par l'eau que l'éther contient. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin se rendent dans le flacon : la couche sirupeuse, après avoir été lavée plusieurs fois avec de l'éther pur, est évaporée dans le vide ou à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Elle laisse du tannin pur ou ne retenant que des traces de substances étrangères. (Pelouze.)

D'après M. Guibourt, qui a examiné avec soin toutes les particularités que présente le déplacement du tannin par l'éther, ce liquide peut contracter une combinaison avec le tannin ; le meilleur dissolvant pour enlever complétement le tannin à la noix de galle, serait un mélange de 20 parties d'éther anhydre et 1 partie d'esprit-de-vin contenant 69 centièmes d'alcool absolu.

Lorsqu'on veut préparer le tannin en grand avec économie, on fait macérer la noix de galle pendant vingt-quatre heures dans l'éther aqueux ; on filtre pour séparer l'éther ; la dissolution éthérée est évaporée et laisse une quantité considérable de tannin : on a pu retirer ainsi de la noix de galle jusqu'à 66 pour 100 de tannin.

La méthode d'expression ne donne pas du tannin aussi pur que le procédé de déplacement.

TANNATES.

Les tannates ont été examinés récemment par M. Ph. Buechner, qui a démontré que l'acide tannique peut se combiner en un grand nombre de proportions avec les bases.

Les tannates alcalins sont solubles dans une très grande quantité d'eau, et s'altèrent facilement à l'air, sous l'influence d'un excès d'alcali.

Les autres tannates sont insolubles ou peu solubles.

Le brôme attaque vivement les tannates et produit une substance résineuse, de couleur brune.

Tannate de potasse. — Ce sel est blanc, cristallin, très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique de tannin, jusqu'à ce qu'il se produise des veines rougeâtres à la surface de la liqueur. Le tannate de potasse se dépose alors en flocons légers que l'on soumet à la dessiccation, après les avoir lavés avec de l'alcool.

Un autre sel de potasse, blanc, pulvérulent, moins soluble, se forme lorsqu'on mélange des dissolutions aqueuses de tannin et de carbonate de potasse.

Tannate de soude. — Ce sel, desséché à 100°, offre l'aspect d'une masse pulvérulente de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau. On le prépare comme le tannate de potasse.

Tannate d'ammoniaque. — Le tannate d'ammoniaque est blanc, pulvérulent et très soluble dans l'eau. On le produit en saturant de l'acide tannique par du carbonate d'ammoniaque.

Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution de tannin dans l'alcool absolu, il se précipite des flocons blancs de tannate d'ammoniaque.

Le même sel s'obtient en gouttelettes huileuses lorsque, dans la préparation précédente, on a fait usage d'alcool aqueux.

Tannate de baryte. — Ce sel est blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. On l'obtient, en précipitant du tannate de soude par du chlorure de baryum.

Un autre tannate de baryte, blanc et pulvérulent, se produit quand on sature une dissolution bouillante de tannin par du carbonate de baryte nouvellement préparé. En concentrant la liqueur filtrée, et en y ajoutant de l'alcool absolu, on détermine la précipitation du sel.

Tannate de chaux. — Le tannate de chaux est blanc, pulvérulent. On le produit en précipitant du tannate d'ammoniaque par du chlorure de calcium.

On obtient un tannate de chaux basique, insoluble dans l'eau, en faisant digérer du tannin avec un excès de chaux hydratée.

Tannate de magnésie basique. — Ce sel est blanc, très peu soluble dans l'eau. On le prépare comme le tannate de chaux basique.

Tannate de protoxyde de fer. — Le tannate de protoxyde de fer est blanc et gélatineux. Ce sel se produit quand on mélange des dissolutions très concentrées d'acide tannique et de sulfate de protoxyde de fer.

Tannate de sesqui-oxyde de fer. $Fe^2O^3,C^{18}H^5O^9,9HO$. — Le tannin précipite en noir les sels de fer au maximum. Cette réaction caractéristique permet de découvrir les moindres quantités de tannin contenues dans une liqueur.

Le précipité bleu noir que produit l'acide tannique dans les sels de fer au maximum paraît contenir un oxyde ferroso-ferrique particulier; le sesqui-oxyde de fer se trouverait donc réduit en partie par l'acide tannique. (M. Barreswil.)

La coloration du tannin par les sels de fer au maximum sert de base à la teinture en noir.

Pour colorer les tissus en noir, on les fait bouillir avec des matières astringentes, telles que la noix de galle, le sumac, le brou de noix, etc., et avec du sulfate de fer au minimum qui se peroxyde par l'ébullition au contact de l'air et produit bientôt du tannate de peroxyde de fer qui se fixe sur l'étoffe.

Encre. — On prépare l'encre en faisant réagir du tannin ou de la noix de galle sur un sel de fer au maximum; on fait bouillir 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau; on filtre la liqueur et on la mélange avec 500 grammes de sulfate de fer et 500 grammes de gomme; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. La liqueur est abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire foncée.

La gomme que l'on ajoute à l'encre est destinée à empêcher que le tannate de peroxyde de fer ne se sépare du liquide sous la forme d'un précipité noir.

L'encre n'est pas inaltérable; le chlore et l'acide oxalique la décolorent facilement; elle s'altère même spontanément à l'air.

L'instabilité de l'encre a fait chercher depuis longtemps une composition moins altérable que l'encre ordinaire et pouvant servir d'*encre de sûreté*. On a résolu jusqu'à un certain point ce problème en composant une encre avec du noir de fumée, tenu en suspension dans une eau gommeuse à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique ou de soude.

Tannate de zinc. — Ce sel est blanc et pulvérulent. On l'obtient en précipitant un sel de zinc par un tannate alcalin.

Tannate d'antimoine. $Sb^2O^3,C^{18}H^5O^9,9HO$. — Le tannate d'antimoine est blanc et gélatineux ; il se produit lorsqu'on mélange des dissolutions d'émétique et de tannin. (Pelouze).

Tannates de plomb. — Lorsqu'on précipite incomplétement une dissolution de tannin par de l'acétate de plomb, il se produit un sel blanc et amorphe, qui brunit en se desséchant.

Si l'on verse, au contraire, une petite quantité d'acide tannique dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb, il se forme un tannate de plomb pulvérulent et de couleur jaune.

Tannate de cuivre. — Ce sel est amorphe, de couleur jaune ; il se précipite lorsqu'on ajoute du tannin dans une dissolution d'acétate de cuivre.

Quand on verse goutte à goutte le sel de cuivre dans l'acide tannique, on obtient un précipité d'un blanc rougeâtre, très soluble dans l'ammoniaque.

Tannate de protoxyde de mercure. — Ce sel est pulvérulent et de couleur jaune. On le produit en mélangeant des dissolutions de tannate de potasse et d'azotate de protoxyde de mercure.

Tannate de bi-oxyde de mercure. — Le tannate de bi-oxyde de mercure est d'un rouge de brique, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique. On le prépare en versant du tannate de potasse dans une dissolution d'azotate de bi-oxyde de mercure.

Tannate d'argent. — Ce sel est le précipité brun que l'on obtient en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'acide tannique.

Lorsqu'on ajoute l'acide tannique dans l'azotate d'argent, il se produit un précipité noir qui contient de l'argent métallique.

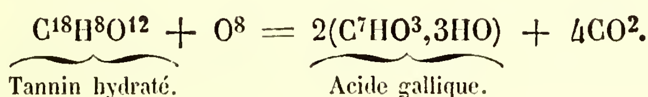
PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU TANNIN.

ACIDE GALLIQUE. $C^7HO^3,3HO$.

C^7	525,00	44,68
H.	12,50	1,06
O^3.	300,00	25,53
$(HO)^3$	337,50	28,73
	1175,00	100,00

Une dissolution de tannin, exposée à l'air, se décompose et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide gallique*. Dans cette réaction, l'oxygène de l'air se change en un égal volume d'acide carbonique. La production de l'acide gallique peut être exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^8O^{12}}_{\text{Tannin hydraté.}} + O^8 = \underbrace{2(C^7HO^3,3HO)}_{\text{Acide gallique.}} + 4CO^2.$$



L'oxydation du tannin pur, au contact de l'air, est toujours assez lente; elle se détermine, au contraire, rapidement lorsque le tannin est mélangé avec une matière azotée en décomposition qui agit comme un véritable ferment : cette décomposition prend alors le nom de *fermentation gallique*.

L'acide gallique peut être préparé par divers procédés :

1° On peut précipiter à froid, par de l'acide sulfurique, une dissolution de tannin, laver le précipité avec de l'acide sulfurique étendu et le faire bouillir pendant quelques minutes avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 2 parties d'eau; la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide gallique que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. (M. Liebig.)

2° On neutralise une infusion aqueuse de noix de galle par de la potasse caustique. La liqueur est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite de l'acide gallique impur. On décolore cet acide au moyen du charbon animal, puis on le fait cristalliser.

L'action de l'air sur le tannin permet d'expliquer la méthode que Schéele a fait connaître pour préparer l'acide gallique. Dans ce procédé, on pulvérise la noix de galle, on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelques mois à une température de 25° à 30° ; la matière animale que contient la noix de galle se décompose bientôt et se transforme en un ferment qui agit sur le tannin pour le changer en acide gallique. Lorsque la masse a perdu sa saveur astringente, on la traite par l'eau bouillante,

qui abandonne des cristaux d'acide gallique, qu'on décolore au moyen du charbon animal.

La méthode de Schéele donne 8 pour 100 d'acide gallique. (M. Buechner.)

On a cru pendant longtemps que l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, et que l'exposition des noix de galle à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique ; mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique que l'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas, et résulte de l'altération du tannin. (Pelouze.)

L'acide gallique, qui s'obtient dans les laboratoires en oxydant le tannin, se rencontre tout formé dans plusieurs végétaux : les graines de mango, les feuilles de busserole, les gousses de libidibi, les copules de chêne vélani, le sumac, les fleurs d'arnica, les racines d'ellébore, de colchique d'automne, l'écorce de pommier, renferment des quantités assez grandes d'acide gallique.

Pour extraire l'acide gallique de ces parties végétales, qui contiennent en même temps du tannin, on les fait infuser dans de l'eau chaude. La liqueur est ensuite mélangée avec une dissolution de gélatine, qui précipite le tannin. On filtre et l'on évapore jusqu'à siccité. Le résidu est repris par de l'alcool bouillant, la dissolution alcoolique évaporée à sec, et le nouveau résidu traité par de l'éther, qui dissout l'acide gallique et le dépose à l'état cristallin par l'évaporation.

L'acide gallique est blanc ; il cristallise en aiguilles soyeuses ou en prismes obliques à base rhomboïdale. Ces cristaux sont inodores, d'une saveur astringente. Ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante. Ils sont aussi très solubles dans l'alcool et moins solubles dans l'éther. Ils perdent 1 équivalent d'eau à 100°.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures l'acide gallique à la température de 200°, il se modifie et acquiert la propriété de précipiter la gélatine.

Le chlore humide détruit promptement l'acide gallique. L'acide azotique le convertit en acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud sur l'acide gallique, et le transforme en une substance cristalline, de couleur rouge $C^7H^2O^4$, qui a été nommée *acide rufigallique* ou *para-ellagique*. (Robiquet.)

La dissolution d'acide gallique rougit le tournesol. Elle s'altère rapidement au contact de l'air, dégage de l'acide carbonique, et dépose une substance amorphe de couleur noire.

L'acide gallique, traité par une dissolution froide de potasse caustique, se convertit en *acide tannoxylique* $C^{15}H^5O^{11}$. (Buechner.)

Quand on abandonne au contact de l'air une dissolution d'acide gallique additionnée d'un excès de bicarbonate de chaux, il se produit un

acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide gallérythronique* (M. Wackenroder), ou d'*acide cyanogallique* (Berzelius).

L'acide gallique ne précipite ni la gélatine, ni les sels à base d'alcalis végétaux; il n'est pas absorbé par les peaux animales. Ces caractères suffisent pour le distinguer du tannin. Il ne trouble ni ne colore les sels de fer au minimum, et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum. Ce précipité, d'après M. Barreswil, serait un gallate ferroso-ferrique. Dans la préparation de l'encre et dans les teintures en noir, l'acide gallique est aussi utile que le tannin.

Une dissolution d'acide gallique réduit certains sels métalliques, comme le perchlorure d'or et l'azotate d'argent.

GALLATES.

Les principaux gallates ont été décrits et analysés récemment par M. Ph. Buechner. L'acide gallique desséché à 100° a pour formule $C^7HO^3,2HO$. La formule des gallates neutres est représentée par $C^7HO^3,(MO)^2$, celle de gallates acides par C^7HO^3,MO,HO. Il existe aussi des gallates basiques et des gallates sur-acides.

Les gallates, parfaitement desséchés, sont inaltérables à l'air; leur dissolution aqueuse, additionnée d'acide gallique, se conserve facilement.

Le brôme attaque vivement les gallates et produit une substance amorphe de couleur brune.

Les gallates, traités par les alcalis caustiques en présence de l'air, se convertissent en *tannomélanates*.

Gallate sur-acide de potasse. — Ce sel est blanc, amorphe, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique d'acide gallique, jusqu'à ce qu'il se produise des veines de couleur verte à la surface de la liqueur. Le gallate sur-acide de potasse se dépose alors en flocons blancs qu'on lave avec de l'alcool, afin de dissoudre l'excès d'acide gallique dont ils sont ordinairement souillés.

Gallate acide de soude. $NaO,HO,C^7HO^3,3HO$. — Le gallate acide de soude présente l'aspect d'aiguilles brillantes, qui sont solubles dans l'eau.

Ce sel perd son eau de cristallisation à 100°.

Gallate acide d'ammoniaque. — Le gallate acide d'ammoniaque présente l'aspect de fines aiguilles légèrement colorées en brun. On le prépare, en saturant par du gaz ammoniac sec une dissolution d'acide

gallique dans l'alcool absolu. Le sel, ainsi obtenu, est lavé avec de l'alcool pour enlever l'excès d'ammoniaque dont il est imprégné; on le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau bouillante qui le dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin.

Gallate acide de baryte. BaO,HO,C^7HO^3,HO. — Ce sel est blanc, cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution bouillante d'acide gallique par du carbonate de baryte récemment précipité. La liqueur est filtrée, puis soumise à une évaporation très rapide. Le gallate acide de baryte se dépose pendant l'évaporation, sous la forme de croûtes cristallines.

Gallate acide de strontiane. $StO,HO,C^7HO^3,2HO$. — Le gallate acide de strontiane cristallise en aiguilles brillantes, qui sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Ce sel se prépare comme le gallate acide de baryte.

Gallate acide de chaux. CaO,HO,C^7HO^3,HO. — Ce sel est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On le prépare comme le gallate acide de baryte.

Gallate neutre de magnésie. $(MgO)^2C^7HO^3,2HO$. — Le gallate de magnésie est blanc, pulvérulent, peu soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on évapore une dissolution d'acétate de magnésie dans laquelle on a ajouté un excès d'acide gallique. Le résidu est traité par de l'alcool, qui dissout l'acide gallique non combiné, et laisse le gallate de magnésie sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Il existe plusieurs gallates basiques de magnésie.

Gallate neutre de manganèse. $(MnO)^2,C^7HO^3,HO$. — Ce sel est blanc et cristallin. Il brunit rapidement lorsqu'on le soumet à la dessiccation.

Le gallate de manganèse se prépare en chauffant un mélange d'acide gallique et d'acétate de manganèse en dissolution.

Gallate neutre de cobalt. $(CbO)^2,C^7HO^3,3HO$ (à 100°). — Ce sel est pulvérulent, de couleur cramoisie et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on fait bouillir une dissolution d'acétate de cobalt dans laquelle on a mis un excès d'acide gallique, puis on concentre la liqueur jusqu'à cristallisation.

Il existe plusieurs gallates basiques de cobalt.

Gallate basique de nickel. — Ce sel est la poudre verte que l'on obtient en traitant l'oxyde de nickel hydraté par l'acide gallique.

Gallate basique de zinc. — Le gallate basique de zinc est blanc et pulvérulent. On l'obtient en versant de l'acide gallique ou un gallate acide à base d'alcali dans une dissolution d'acétate de zinc.

Gallate basique d'étain. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre cristalline blanche. Il se précipite quand on verse une dissolution d'acide gallique dans une dissolution de protochlorure d'étain neutralisée par de l'ammoniaque.

Gallate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^7HO^3,HO$ (à 100°). — Ce sel se dépose sous la forme d'une poudre blanche, qui devient cristalline au sein même de la liqueur, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acétate de plomb dans une dissolution bouillante d'acide gallique.

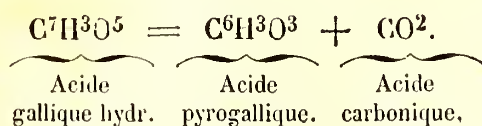
Gallate basique de plomb. — Ce sel est le précipité cristallin de couleur jaune qui se produit lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide gallique, additionnée d'un excès d'acétate de plomb.

Gallate d'antimoine. — Ce gallate est blanc, insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant une dissolution d'émétique dans une dissolution d'acide gallique.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE L'ACIDE GALLIQUE.

ACIDES PYROGALLIQUE ET MÉTAGALLIQUE.

L'acide gallique, exposé à une température de 210° à 215°, se dédouble en acide carbonique pur et en acide volatil, cristallisable, $C^6H^3O^3$, qu'on a appelé *acide pyrogallique*. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



$$\underbrace{C^7H^3O^5}_{\text{Acide gallique hydr.}} = \underbrace{C^6H^3O^3}_{\text{Acide pyrogallique.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

On savait, du reste, depuis longtemps, que la noix de galle donne, par la seule action de la chaleur, un sublimé blanc cristallin d'acide pyrogallique (Deyeux). Cette distillation est même assez facile pour qu'on

puisse obtenir des quantités notables d'acide pyrogallique, en distillant soit la noix de galle en poudre, soit l'extrait de noix de galle. L'extrait sec donne plus de la dixième partie de son poids d'acide pyrogallique, lorsqu'on le chauffe au bain de sable vers 185° dans une marmite de fonte surmontée d'un cône de carton.

L'acide pyrogallique cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches, inodores, d'une saveur amère et astringente. Il fond à 115° et bout à 210°. Sa solubilité dans l'eau est beaucoup plus grande que celle de l'acide gallique. Il réduit complétement, même à froid, les sels d'or, de platine et d'argent. Il produit, avec les sels de protoxyde de fer, une réaction caractéristique ; il ne les précipite pas, comme le font les acides tannique et gallique, mais il les colore en bleu très intense. Lorsque le sel de fer est au maximum ou lorsqu'il s'est en partie peroxydé à l'air, les liqueurs prennent une teinte verdâtre.

Une dissolution d'acide pyrogallique versée dans du lait de chaux produit un précipité d'une belle couleur pourpre qui passe rapidement au brun.

L'acide pyrogallique ne perd pas d'eau en s'unissant aux bases. Berzelius a analysé deux pyrogallates de plomb qui sont représentés par les formules suivantes : $PbO,C^6H^3O^3$, $(PbO)^2,C^6H^3O^3$. D'après M. Stenhouse, l'équivalent de l'acide pyrogallique serait $C^8H^4O^4$.

Cette dernière formule ne change en rien la composition centésimale de l'acide pyrogallique, puisque $C^8H^4O^4 = 1\frac{1}{3}(C^6H^3O^3)$.

L'acide pyrogallique s'emploie dans la photographie; on s'en sert aussi pour teindre les cheveux en noir.

Acide métagallique. $C^6H^2O^2$. — L'acide pyrogallique, porté à une température de 250°, se dédouble en eau et en acide métagallique :



$$C^6H^3O^3 = HO + C^6H^2O^2.$$

Cet acide est noir, amorphe, inodore, presque complétement insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis ; il est précipité de ces dissolutions en flocons noirs par les acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc.

L'acide pyrogallique, maintenu pendant longtemps à une température voisine de son poids de fusion, se décompose en acide métagallique et en eau. On comprend donc qu'en conduisant la distillation de l'acide gallique avec plus ou moins de rapidité, on obtienne des quantités très différentes d'acide pyrogalliquequi peuvent être remplacées par de l'acide métagallique : ces deux acides sont toujours complémentaires l'un de l'autre dans la distillation du tannin ou de l'acide gallique. Nous citerons du reste une expérience qui démontre que l'acide métagallique n'est pas

un produit nécessaire de la distillation de l'acide gallique, et qu'il doit, au contraire, sa formation à la décomposition même de l'acide pyrogallique.

Si on laisse tomber une petite quantité d'acide gallique sur du mercure chauffé à 250°, on voit se dégager des fumées blanches d'acide pyrogallique, et la surface du mercure n'est pas ternie, parce que dans ce cas l'acide gallique se trouve porté rapidement à une température qui détermine son dédoublement d'une manière très nette en acide carbonique et en acide pyrogallique. Si, au contraire, l'expérience se fait en jetant l'acide gallique sur un corps qui ne l'échauffe que lentement, on obtient des quantités très notables d'acide métagallique. (Pelouze.)

ACIDE RUFIGALLIQUE OU PARA-ELLAGIQUE. $C^7H^2O^4,HO$.

Cet acide se produit lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide gallique.

L'acide para-ellagique se présente en petits grains cristallins d'un brun foncé, qui sont à peine solubles dans l'eau et très solubles dans la potasse caustique.

Lorsqu'on soumet l'acide para-ellagique à l'influence d'une température élevée, il se charbonne partiellement et se recouvre de petits cristaux prismatiques d'un rouge de cinabre.

Pour obtenir l'acide para-ellagique, on mélange 1 partie d'acide gallique avec 5 parties environ d'acide sulfurique concentré. La masse est chauffée lentement jusqu'à la température de 140°. On la laisse ensuite refroidir, puis on la fait tomber goutte à goutte dans de l'eau froide. Il se produit ainsi un précipité rouge, en partie floconneux, en partie cristallin. On sépare au moyen de lévigations la partie cristalline, et après l'avoir lavée sur un filtre, on la soumet à la dessiccation.

Les étoffes mordancées à l'alun se colorent en rouge lorsqu'on les plonge dans une dissolution bouillante d'acide para-ellagique.

(Robiquet.)

ACIDE ELLAGIQUE OU BÉZOARDIQUE. $C^{14}H^2O^7,3HO$.

C^{14}	1050,00	49,70
H^2	25,00	1,18
O^7	700,00	33,13
$(HO)^3$	337,50	15,99
	2112,50	100,00

La décomposition lente du tannin contenu dans la noix de galle produit quelquefois, indépendamment de l'acide gallique, un acide dont l'existence a été signalée par M. Braconnot et qui a été décrit sous le nom d'*acide ellagique* par M. Chevreul.

L'acide ellagique est une poudre cristalline, d'un gris jaunâtre, sans saveur sensible, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'alcool; l'éther le précipite de cette dissolution. L'acide sulfurique froid le dissout sans l'altérer. Lorsque cette dissolution absorbe l'humidité de l'air, l'acide ellagique se dépose peu à peu en longs prismes minces et presque incolores.

Sous la double influence de l'air et des alcalis, l'acide ellagique s'altère, se colore fortement et se transforme en *acide glaucomélanique* $C^{12}H^2O^6$ (Wœhler et Mercklein). Une réaction prolongée change ce dernier acide en acide carbonique, en acide oxalique et en un acide noir particulier qui est déliquescent à l'air. Cet acide noir paraît se former directement par l'action des corps oxydants sur l'acide ellagique.

L'acide ellagique produit avec les sels de fer au maximum un précipité noir bleuâtre, semblable à ceux que forment les acides tannique et gallique; une partie de l'oxyde se trouve ramenée au minimum.

Les nouvelles recherches de MM. Wœhler et Mercklein sur une espèce de bézoards qui diffèrent, par leur infusibilité et leur cassure terreuse, des bézoards dans lesquels on avait trouvé antérieurement l'acide lithofélique, ont donné un nouvel intérêt à l'histoire de l'acide ellagique. Ces chimistes ont constaté que la plus grande partie de ces bézoards est formée par un acide identique avec l'acide ellagique; comme ces calculs intestinaux se rencontrent chez des animaux qui se nourrissent de matières végétales contenant de l'acide tannique, il est probable que l'acide ellagique doit son origine à l'acide tannique.

Pour extraire l'acide ellagique des bézoards, il faut opérer de la manière suivante :

Les bézoards, privés de l'espèce de noyau existant dans leur intérieur, sont introduits dans un flacon renfermant une dissolution froide et concentrée de potasse caustique. On agite ce mélange jusqu'à disso-

lution complète des *calculs*, puis on abandonne la liqueur au repos. Dès qu'elle est éclaircie, on la décante au moyen d'un siphon et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique. Il se précipite alors de l'ellagate de potasse que l'on exprime dans du papier joseph. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne de l'acide ellagique.

ELLAGATES.

L'acide ellagique cristallisé a pour formule $C^{14}H^2O^7,3HO$. deux de ces 3 équivalents d'eau peuvent être éliminés par la chaleur ; la composition de l'acide desséché $C^{14}H^2O^7,HO$ correspond à celle des ellagates qui ont pour formule générale $MO,C^{14}H^2O^7$.

Ellagate de potasse. $KO,C^{14}H^2O^7$. — Ce sel est cristallin, d'un gris jaunâtre, et peu soluble dans l'eau froide. Pour l'obtenir, on dissout l'acide ellagique dans de la potasse, puis on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur.

Un autre sel de potasse pulvérulent, de couleur jaune, s'obtient en faisant digérer l'acide ellagique avec une dissolution alcoolique de potasse.

Ellagate de soude. $NaO,C^{14}H^2O^7$. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre cristalline, de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau. On le prépare comme l'ellagate de potasse.

Un ellagate basique de soude se produit quand on traite l'acide ellagique par une dissolution bouillante de soude caustique. Ce sel est cristallin, de couleur jaune, et très soluble dans l'eau. Il s'altère promptement au contact de l'air.

Ellagate de baryte. — Ce sel est de couleur jaune au moment où l'on vient de l'obtenir, mais il verdit promptement au contact de l'air. On le prépare en versant de l'acide ellagique dans de l'eau de baryte.

Ellagate de plomb. — L'ellagate de plomb est amorphe et de couleur jaune. Il devient d'un vert-olive lorsqu'on le soumet à la dessiccation. Ce sel se produit quand on mélange une dissolution alcoolique d'acide ellagique avec une dissolution alcoolique d'acétate de plomb.

TANNIN DU CACHOU, ACIDE CACHUTIQUE. $C^{15}H^5O^5,HO$.

Berzelius est le premier qui ait déterminé la nature chimique du cachou : il en avait extrait un principe astringent qu'il avait nommé *acide mimotannique* ou *tannin* du cachou, et que nous appellerons avec M. Guibour t*acide cachutique*. Ce composé a été étudié successivement par MM. Buechner et Svanberg.

L'acide cachutique se présente sous la forme d'une matière blanche, grenue, cristalline, d'une saveur astringente et ensuite douceâtre; il est à peine acide, très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il colore en vert la solution de perchlorure de fer, sans y former de précipité.

La dissolution aqueuse d'acide cachutique s'altère promptement au contact de l'air, se colore en rouge foncé et dépose des grains cristallins de *catéchine*. (M. Delffs.)

L'acide cachutique, soumis à la distillation, donne une huile empyreumatique de couleur jaune et un liquide aqueux dont la saveur est désagréable. Ce dernier produit se colore en brun sous l'action des alcalis, et précipite les sels de fer au maximum en gris verdâtre.

Les cachutates sont extrêmement altérables. On n'a pu jusqu'à présent les obtenir à l'état de pureté.

Le sel de potasse est gommeux, d'un brun foncé.

Les autres cachutates sont des précipités peu solubles dans l'eau.

On obtient l'acide cachutique, en traitant le cachou pulvérisé par l'éther sulfurique, distillant l'éther, lavant le produit avec de l'eau froide, traitant ensuite par l'eau bouillante et laissant refroidir la liqueur filtrée dans un vase de verre à l'abri du contact de l'air.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CACHUTIQUE.

CATÉCHINE, ACIDE CATÉCHUCIQUE. $C^{40}H^{18}O^{16}$ (M. Zwenger).

La catéchine se produit quand on expose au contact de l'air une dissolution aqueuse d'acide cachutique. On rencontre aussi la catéchine dans le résidu qu'on obtient en traitant le cachou par l'eau froide.

Cette substance forme des aiguilles brillantes, d'un aspect soyeux, qui fondent à 217° et se prennent en une masse amorphe par le refroidissement.

La catéchine, soumise à la distillation, donne une huile empyreumatique et un liquide aqueux renfermant une substance cristallisable, la *pyrocatéchine* $C^{12}H^6O^4$. (M. Reinsch.)

Lorsqu'on abandonne la catéchine au contact de l'air humide, surtout en présence des alcalis, elle se colore en brun foncé.

Les acides minéraux affaiblis et l'acide acétique dissolvent la catéchine sans l'altérer ; les acides concentrés la décomposent.

Les alcalis caustiques attaquent rapidement la catéchine en la colorant d'abord en jaune, puis en rouge et finalement en noir.

La catéchine se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis et les carbonates alcalins.

La dissolution aqueuse de catéchine ne trouble ni l'eau de baryte, ni l'eau de chaux, ni les dissolutions de gélatine, d'amidon, d'émétique, de sels de quinine et de morphine. Elle précipite le perchlorure de fer en vert foncé, le sulfate de cuivre en brun ou en noir, et réduit les sels d'argent, d'or, de platine, à l'état métallique.

Pour obtenir la catéchine, on fait macérer pendant vingt-quatre heures du cachou dans de l'eau froide. Le résidu est repris par de l'eau bouillante qui dépose la catéchine en se refroidissant. On purifie cette substance par des cristallisations successives.

ACIDE RUBINIQUE. $C^{18}H^{6}O^{9}$.

La catéchine, dissoute dans les carbonates alcalins, se convertit rapidement, au contact de l'air, en un acide particulier nommé *acide rubinique*. On isole facilement ce produit en versant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur.

L'acide rubinique présente l'aspect de flocons rouges, qui sont solubles dans l'eau, et noircissent promptement au contact de l'air.

Cet acide forme avec la potasse un sel extrêmement soluble dans l'eau et qui précipite en rouge les dissolutions métalliques. (M. Svanberg.)

ACIDE JAPONIQUE. $C^{12}H^{4}O^{4},HO$.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution de catéchine dans la potasse caustique, la liqueur noircit lentement, et l'acide chlorhydrique en sépare une matière noire, qui a été nommée *acide japonique*.

L'acide japonique est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il forme avec la potasse un sel de couleur noire qui précipite en noir les dissolutions métalliques. (M. Svanberg.)

TANNIN DU CAFÉ, ACIDE CAFÉTANNIQUE. $C^{70}H^{38}O^{34}$ (M. GERHARDT).

C^{70}	5250,00	57,53
H^{38}	475,00	5,20
O^{34}	3400,00	37,27
	9125,00	100,00

Cet acide, combiné avec la chaux, la potasse, la magnésie, la caféine, se rencontre dans les grains du café et dans le thé Paraguay.

L'acide cafétannique cristallise parfois en mamelons incolores ; mais on l'obtient ordinairement sous la forme d'une masse vitreuse, de couleur jaune. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond, se charbonne et répand une odeur de café grillé. L'acide sulfurique le dissout en prenant une couleur rouge de sang. Si on le chauffe en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se convertit en quinon.

La potasse dissout l'acide cafétannique en prenant une teinte jaunâtre.

L'ammoniaque donne avec l'acide cafétannique une liqueur jaune, qui verdit au contact de l'air en absorbant de l'oxygène, et renferme alors un nouvel acide, l'*acide viridique* $C^{28}H^{14}O^{16}$. (M. Rochleder.)

L'acide cafétannique colore en vert les sels de fer au maximum, réduit à chaud l'azotate d'argent, ne trouble ni les dissolutions d'émétique ni les dissolutions de gélatine, et précipite les sels de quinine et de cinchonine.

Les cafétannates sont peu connus. Le sel de plomb est blanc et amorphe. On l'obtient en précipitant le sous-acétate de plomb par l'acide cafétannique.

Pour extraire l'acide cafétannique des grains du café, on fait infuser ces grains dans de l'alcool. La liqueur est ensuite mélangée avec de l'eau, qui en sépare diverses matières grasses. On la porte à l'ébullition, puis on y ajoute de l'acétate de plomb. Il se produit du cafétannate de plomb insoluble. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide cafétannique. (M. PFAFF.)

TANNIN DU MORUS TINCTORIA, ACIDE MORINTANNIQUE.

Les dépôts jaunes que l'on rencontre souvent dans l'intérieur des tiges de *Morus tinctoria* sont formés en grande partie par un tannin nouveau, qui a reçu le nom d'*acide morintannique*. En traitant ces dépôts

par de l'eau bouillante et en laissant refroidir la liqueur, on obtient l'acide morintannique, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Cet acide présente l'aspect d'une poudre cristalline de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il fond à 200° et se décompose vers 270° en dégageant de l'acide carbonique, de l'acide phénique et de la pyrocatéchine. Le chlore humide l'attaque vivement, et le convertit en une substance résinoïde de couleur jaune. L'acide azotique le transforme en acide oxypicrique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid en prenant une teinte jaune. La liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, dépose une matière cristalline, de couleur rouge, qui a reçu le nom d'*acide rufimorique* (Wagner). La même transformation s'opère avec l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

L'acide morintannique, chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, dégage de l'acide carbonique et de l'acide formique.

La dissolution d'acide morintannique précipite le sulfate de peroxyde de fer en noir et l'émétique en brun. Elle trouble les dissolutions de gélatine et les sels de quinine.

Les morintannates sont peu connus; ils se colorent tous en noir au contact de l'air. (M. Wagner.)

TANNIN DU CHÊNE, ACIDE QUERCITANNIQUE.

Cet acide diffère par ses propriétés du tannin de la noix de galle. Il ne se transforme pas en acide gallique au contact de l'air, et ne donne pas d'acide pyrogallique lorsqu'on le soumet à la distillation. L'acide sulfurique le change en une masse amorphe, de couleur rouge. Il précipite les sels de fer au maximum en noir bleuâtre. (M. Stenhouse.)

TANNIN DU QUINQUINA, ACIDE QUINOTANNIQUE. $C^{28}H^{19}O^{17}$ (M. Hlasiwetz).

C^{28}	2100,00	52,01
H^{19}	237,50	5,88
O^{17}	1700,00	42,11
	4037,50	100,00

Le tannin contenu dans le quinquina s'y trouve combiné avec la quinine et la cinchonine. On l'extrait ordinairement de la manière suivante :

L'écorce de quinquina est mise en digestion avec un acide extrêmement affaibli, qui s'empare des bases et met le tannin en liberté. En ajoutant du carbonate de magnésie dans la liqueur, on obtient un précipité blanc de quinotannate de magnésie. Ce sel doit être lavé rapidement, car il s'oxyde au contact de l'air, et se colore en rouge. On le dissout ensuite dans de l'acide acétique, et après avoir filtré la liqueur, on la mélange avec une dissolution de sous-acétate de plomb. Il se produit ainsi un quinotannate de plomb insoluble, que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide quinotannique est jaune, d'une saveur astringente, soluble dans l'eau, les acides étendus, l'alcool et l'éther. Il dégage une odeur d'acide phénique lorsqu'on le chauffe. Si on le traite par l'acide chlorhydrique affaibli, il donne une substance amorphe, de couleur rouge, qui se dissout dans les alcalis en leur communiquant une teinte verte. (M. Schwartz.)

La dissolution aqueuse d'acide quinotannique absorbe rapidement l'oxygène de l'air en prenant une teinte d'un brun rougeâtre. Le produit de cette altération est une substance particulière nommée *rouge cinchonique.*

L'acide quinotannique colore les sels de fer au maximum en vert. Il précipite l'émétique, l'amidon, la gélatine et l'albumine.

Les quinotannates sont à peine connus; ils s'altèrent promptement au contact de l'air. (M. Hlasiwetz.)

ROUGE CINCHONIQUE. $C^{12}H^6O^5$ (M. Hlasiwetz).

C^{12}	900,00	61,01
H^6.	75,00	5,08
O^5.	500,00	33,91
	1475,00	100,00

Le rouge cinchonique est le produit de l'oxydation de l'acide quinotannique.

Ce corps, parfaitement desséché, présente l'aspect d'une masse brillante, d'un rouge foncé, qui est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les liqueurs alcalines. Il ne colore pas les sels de fer et précipite l'acétate de plomb. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne de l'acide pyrogallique, une huile empyreumatique et une substance d'un rouge de carmin qui n'a pas encore été étudiée.

Le quinquina renferme une quantité assez grande de rouge cinchonique, que l'on peut extraire de la manière suivante :

L'écorce de quinquina, préalablement épuisée par l'eau bouillante, est mise en digestion dans de l'ammoniaque affaiblie. Au bout de quelque temps, on décante l'extrait ammoniacal et l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se précipite alors un mélange d'*acide quinovatique* et de rouge cinchonique. En traitant ce mélange par un lait de chaux, on obtient du quinovatate de chaux soluble et une combinaison insoluble de chaux et de rouge cinchonique. Cette combinaison est lavée à plusieurs reprises; on la décompose ensuite par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux, et met le rouge cinchonique en liberté. (M. Schwarz.)

On purifie le rouge cinchonique en le faisant dissoudre dans l'ammoniaque diluée, et en le précipitant par l'acide chlorhydrique. On le reprend enfin par de l'alcool, et l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité. (M. Schwarz.)

TANNAGE.

Les substances astringentes des végétaux sont employées dans les arts pour rendre les peaux imputrescibles. Après avoir fait l'étude chimique du tannin et de ses dérivés, nous croyons devoir présenter quelques généralités sur des industries importantes qui ont pour base l'action du tannin sur les peaux : nous voulons parler du *tannage*, du *corroyage*, du *hongroyage*, de la *mégisserie* et de la *chamoiserie*.

Le tannage est un art dans lequel on se propose de combiner le tannin avec la matière animale qui constitue la peau pour la rendre imperméable, élastique et imputrescible. Le tannin qui sert en général dans le tannage est celui qui existe dans l'écorce de chêne.

Le chêne dont l'écorce sert pour le tannage, est le chêne à crochets (*Quercus glomerata*). Cette écorce est réduite en poudre soit sur les lieux mêmes, au moyen de moulins à pilons mus par l'eau ou le vent, soit dans les tanneries, où l'on se sert de cylindres qui hachent d'abord l'écorce et de moulins qui la pulvérisent ensuite. L'écorce pulvérisée porte le nom de *tan*.

Le sumac (*Rhus coriaria*, *Coriaria myrtifolia*) est cultivé en raison du

tannin que contiennent ses feuilles : réduites en poudre, elles servent surtout à tanner les peaux destinées à la *maroquinerie*.

Les peaux de bœuf et de buffle sont employées pour la fabrication des cuirs forts : on réserve pour les cuirs mous (*molleterie*) celles de vache, de veau et de cheval.

Le tanneur procède sur des peaux indigènes (peaux vertes) et sur des peaux sèches expédiées du Brésil et de Buenos-Ayres.

Lorsque les peaux vertes ne sont pas employées immédiatement, on les saupoudre de sel commun en gros cristaux pour les conserver. Les peaux sèches qui ont supporté cette salaison doivent être ramenées à l'état de peaux vertes avant toute opération ultérieure.

Pour opérer la conversion des peaux exotiques en peaux vertes, on les immerge pendant plusieurs jours dans l'eau ; il faut les piétiner, les étirer, quelquefois même les soumettre à l'action d'une espèce de foulon, les plonger dans une eau de chaux faible et les *travailler sur un chevalet*.

Le lavage réitéré des peaux, dans tous les cas, est indispensable pour leur enlever le sang et les substances étrangères dont elles peuvent être imprégnées.

Les peaux destinées à la molleterie doivent en outre subir l'opération du *pelanage*, qui consiste à les passer successivement dans quatre ou cinq *pelains* ou cuves contenant un lait de chaux, en commençant par des pelains presque épuisés (*pelains morts*) pour arriver à un *pelain neuf* rendu plus énergique par une addition récente d'hydrate de chaux.

Le pelanage dure ordinairement trois semaines ou un mois ; on juge qu'il est terminé lorsque les poils se séparent facilement de la peau ; celle-ci est alors placée sur un chevalet, où un ouvrier, armé d'un couteau émoussé, dit *couteau rond*, procède à l'ébourrage. Les peaux ainsi épilées sont plongées dans l'eau où elles attendent les opérations subséquentes.

On les place de nouveau sur le chevalet, on leur enlève, au moyen d'un couteau tranchant à lame circulaire, les portions de chair qui leur sont encore adhérentes ; on rogne les bords de la peau et les lambeaux inutiles. Avec une pierre de grès pareille à celle dont se servent les faucheurs, on adoucit le grain de la fleur en aplatissant les petites protubérances qu'a produites l'épilage, et enfin on nettoie avec le couteau circulaire les deux côtés de la peau jusqu'à ce qu'elle soit bien blanche et que l'eau sorte sans aucune impureté.

On reproche à ce procédé, généralement suivi pour la molleterie, l'emploi de la chaux, dont on ne peut enlever les dernières portions dans l'opération du tannage ; la chaux se combine avec le tannin et forme un composé qui diminue beaucoup la souplesse du cuir.

Pour remédier à ce grave inconvénient, M. Félix Boudet a proposé de

substituer à la chaux la soude décarbonatée par la chaux : M. Boudet emploie, pour 1000 kilogrammes de peaux vertes, 20 kilogrammes de carbonate de soude, 15 kilogrammes de chaux et 500 litres d'eau. Par ce procédé, qui est employé avec succès dans plusieurs tanneries, et notamment dans celle de M. Leroy, à Saint-Germain, on obtient le gonflement et l'épilage en deux ou trois jours : le travail des peaux au chevalet est beaucoup plus facile, et les autres opérations du tannage s'exécutent plus promptement.

L'ébourrage des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne s'effectue pas de la même manière que pour la molleterie ; aux pelains on a substitué l'*échauffe* qui consiste à faire subir aux peaux entassées dans une chambre chauffée entre 20° et 25° une légère fermentation putride qu'on est souvent obligé de modérer en répandant sur les peaux un peu de sel. Dans plusieurs tanneries on se contente d'échauffer les peaux au moyen de la vapeur.

Au bout de vingt-quatre heures, les peaux sont convenablement disposées pour être épilées par les procédés ordinaires.

A l'ébourrage succède le *gonflement*, qui a pour but de disposer les peaux par l'écartement de leurs pores à être plus facilement perméables à la matière tannante ; c'est au moyen d'une liqueur acide qu'on obtient ce résultat pour les peaux molles.

On a pendant longtemps employé à cet effet de l'orge délayée dans de l'eau qu'on faisait passer à la fermentation acide par l'addition d'un peu de levûre de bière ; mais maintenant on procède à cette opération par la méthode appelée *jusée*, en plongeant les peaux dans du jus de tan aigri, préparé avec de la *tannée*, qui est du tan ne contenant plus que quelques faibles portions de tannin. On procède d'abord avec du jus peu concentré marquant 4° à l'aréomètre : on porte cette densité jusqu'à 9°, en ajoutant dans les cuves quelques paniers de tannée et même de tan neuf ; lorsque les peaux commencent à prendre la couleur du cuir, on les abandonne pendant quinze jours à elles-mêmes : après ce temps, elles peuvent supporter l'opération du tannage.

Le gonflement des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne diffère pas sensiblement de la molleterie ; on fait passer successivement ces peaux dans huit cuves, et la liqueur est rendue plus acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique dans les *passements* qu'on amène ainsi à 10° et 12°. Cette addition abrége le temps du gonflement ; mais lorsqu'elle n'est pas faite avec soin, elle nuit à la qualité du cuir.

Les peaux molles gonflées sont portées dans des cuves de maçonnerie enfoncées en terre : on les stratifie avec du tan réduit en poudre ; lorsque la cuve est remplie, on fait arriver une eau de tan en quantité suffisante pour humecter les peaux et le tan, et faciliter la combinaison de la

matière animale avec le tannin. Ce contact dure quatre, six ou huit mois, suivant l'épaisseur des peaux ; on ouvre une fois la fosse pendant cette période, on retire les peaux et le tan épuisé, et l'on replace les peaux avec de nouveau tan, de manière que les cuirs qui étaient au fond de la cuve reviennent à la partie supérieure. Après cette opération les peaux sont complétement converties en cuirs qu'on nettoie et qu'on livre à la corroirie.

Le tannage des cuirs ne diffère du précédent que par le temps de leur séjour dans les fosses, qui est de dix-huit mois à deux ans. Pendant ce temps, on les retire plusieurs fois pour les changer de place dans la fosse et les mettre en contact avec de nouveau tan.

Les cuirs sortant des fosses sont portés dans des greniers aérés où, après les avoir nettoyés avec des brosses, on les suspend pendant plusieurs jours pour opérer leur dessiccation.

Les cuirs forts ainsi préparés ont une consistance spongieuse, qu'il faut faire disparaître pour qu'ils puissent être employés utilement, surtout à la confection des semelles; on les soumet donc, lorsqu'ils sont secs, à une opération qu'on appelle *martelage*, parce qu'elle s'opère souvent au moyen d'un marteau qu'on fait agir sur le cuir étendu sur des blocs de pierre ou de marbre. On emploie aussi avec avantage des rouleaux qui pressent sans choc sur le cuir reposant sur des stocs chauffés à la vapeur.

Plusieurs améliorations ont été apportées récemment à l'art du tanneur : elles ont eu surtout pour objet d'abréger le temps du tannage. Ainsi, dans un de ces procédés, les peaux épilées et gonflées sont stratifiées avec du tan dans une cuve à double fond; on les immerge d'eau ou de jusée faible; tous les jours, on soutire le liquide pour le reporter sur la partie supérieure de la fosse. On renouvelle le tan plusieurs fois par mois, et, au bout de quatre mois, on obtient un cuir qui paraît être d'aussi bonne qualité que celui qui provient d'un plus long séjour dans les fosses.

Dans une autre méthode, on diminue la proportion de tan, qu'on remplace par des jus concentrés, et l'on arrive ainsi à un tannage très prompt.

On procède encore en faisant arriver la liqueur tannante d'une certaine hauteur entre deux peaux maintenues par des châssis, de manière à exercer sur elles une pression qui force le liquide à les pénétrer lentement et même à suinter sur leur surface extérieure.

Enfin on a imaginé de faire avec deux peaux, qui ont reçu un premier tannage dans une dissolution légère de tan, un sac qu'on suspend et qu'on remplit d'une dissolution de tan froide; on recueille la liqueur à mesure qu'elle suinte, et on la reverse dans le sac de manière qu'il soit toujours plein.

Lorsque les peaux commencent à acquérir la fermeté que leur communique le tannage, on élève la température de l'atelier de 20° à 65°, et on la maintient jusqu'à ce que les cuirs aient sur tous les points cette dureté et cette fermeté qui annoncent la fin du tannage. Par ce procédé, on assure qu'on parvient en dix jours à convertir les peaux en cuirs, lorsque par la méthode ancienne il aurait fallu dix mois.

On ne saurait trop applaudir à des tentatives qui doivent avoir pour but, tout en conservant aux cuirs leur qualité, de diminuer le séjour des peaux en fosse, qui est si dispendieux par la mise de fonds qu'il exige; mais nous devons faire observer que jusqu'à présent l'expérience semble avoir prouvé que, pour obtenir des cuirs imperméables, il ne faut pas brusquer la combinaison de la gélatine avec le tannin. Des cuirs tannés avec précipitation ont bien à l'œil tous les caractères des cuirs de bonne qualité, mais c'est surtout par l'usage que celle-ci peut être appréciée.

Lorsque Séguin annonça au gouvernement qu'il avait trouvé le moyen de réduire à six semaines l'opération du tannage, il présentait, à l'appui de son assertion, des cuirs du plus bel aspect. Cette découverte excita tant d'enthousiasme, que l'on confia à son auteur la fabrication et la fourniture des cuirs nécessaires au service des armées, et même la faculté de requérir toutes les matières premières nécessaires à leur confection. Mais ces fournitures ne tardèrent pas à être l'objet des plaintes les plus vives sur leur mauvaise qualité et leur peu de durée, au point qu'il fallut renoncer au tannage proposé par Séguin.

Séguin procédait à l'épilage et au gonflement des peaux au moyen de l'acide sulfurique à 1/500e; il obtenait ainsi des résultats très prompts. Les peaux acquéraient un gonflement qui dépassait de beaucoup celui produit par la jusée; elles étaient donc dans les dispositions les plus favorables pour absorber en très peu de temps le tannin qu'on leur présentait à l'état de dissolution concentrée : mais les cuirs, quelquefois *creux*, étaient le plus souvent trop durs et cassants.

MAROQUIN.

Nous avons dit que le sumac contient assez de tannin pour pouvoir être employé utilement dans le tannage. Cette substance sert surtout à la préparation du maroquin. Les peaux de chèvre sont consacrées à cette fabrication. Elles doivent subir les deux opérations préliminaires, l'épilage et le gonflement. Si les peaux retenaient une partie, quelque faible qu'elle fût, de la chaux employée dans ces deux opérations, les matières destinées à colorer les maroquins se trouveraient altérées : tous les soins tendent donc à enlever les dernières traces de chaux, soit par des moyens

mécaniques, soit par un *confit* de son dans lequel il se développe des acides lactique et acétique.

Lorsque les peaux ont subi ces préparations, on choisit celles qui sont belles et sans taches, et on les destine à la confection du maroquin rouge; les autres subissent des colorations différentes.

Le maroquin rouge est passé à la teinture avant d'être tanné. Les peaux sont d'abord pliées en deux du côté de la chair et cousues en sac pour qu'elles puissent retenir l'air qu'on doit y insuffler. Elles sont passées au mordant d'alun, et, si l'on veut obtenir plus d'éclat, au chlorure d'étain. Lorsqu'on a enlevé l'excès du mordant, on plonge les peaux dans un tonneau qui contient un bain de cochenille, dans lequel on les agite pendant une demi-heure; on renouvelle le bain en agitant encore les tonneaux pendant le même temps. Les peaux se trouvent alors colorées et sont disposées pour le tannage.

Pour effectuer cette opération, on découd une portion du sac et l'on y introduit le sumac en poudre et la quantité d'air nécessaire pour le gonfler. Le ballon, fermé avec soin à l'aide d'une ficelle, est plongé dans un bain léger de sumac où des ouvriers l'agitent pendant quatre heures. Un second bain plus chargé en sumac, dans lequel on procède de la même manière, suffit pour tanner les peaux en vingt-quatre heures. On les passe ensuite au séchoir. Les maroquins d'une autre couleur sont tannés au moyen d'une pâte de sumac à moitié épuisée, dans laquelle on promène vivement les peaux; on réitère cette opération avec du sumac neuf, et le tannage, comme pour le maroquin rouge, est terminé en vingt-quatre heures. Les peaux reçoivent une *façon* qui leur enlève la pâte de sumac; on les met à sécher et on les conserve pour les colorer diversement à mesure des besoins. La couleur noire est donnée avec une dissolution d'acétate de fer; le bleu, avec une cuve d'indigo, de chaux et de sulfate de fer ou avec du bleu de Prusse; les autres couleurs sont produites par le bois de Campêche, la cochenille, etc.

Les maroquins, après leur teinture, sont comprimés à la presse hydraulique, qui leur enlève la plus grande partie de leur humidité. On les façonne ensuite pour faire disparaître les plis; on les corroie, on les lustre et on les lisse au moyen de cylindres de cristal de roche, et on leur donne le *grain* avec la paumelle de bois et de liége.

CORROYAGE.

Les cuirs mous sont livrés au corroyeur, dont l'art consiste à les lustrer, à leur donner du brillant, de la souplesse par un travail manuel, à maintenir cette souplesse par l'introduction de corps gras entre leurs pores, et à leur donner la couleur noire qui contribue à leur conservation.

Le corroyeur livre cependant à la consommation des cuirs qui n'ont été que façonnés et qu'on appelle *cuirs étirés*. A cet effet, les cuirs humectés sont placés sur une claie à bâtons flexibles, où un ouvrier les piétine avec des chaussures appelées *escarpins*, jusqu'à ce que toutes les inégalités aient disparu. Après ce *défonçage*, les cuirs sont portés sur un chevalet pour y être *drayés*. On enlève avec un couteau à deux manches les portions de chair qui adhèrent encore au cuir; on se sert aussi pour le drayage d'un couteau annulaire appelé *lunette*, qui agit sur les cuirs suspendus, mais en enlevant du centre du cuir des portions beaucoup plus minces que ne le fait le couteau à manche. Les cuirs sont encore défoncés de nouveau, puis étendus sur une table où ils sont soumis à l'action d'un instrument de bois dur appelé *paumelle*, bombé en dessous et cannelé; un ouvrier le promène sur toute la surface du cuir pour lui donner le grain, qui varie suivant la dimension des cannelures de la paumelle. L'opération à la paumelle est souvent précédée de la mise en noir, qu'on pratique en imprégnant le cuir d'une dissolution de sulfate de fer ou d'une dissolution de fer dans de la bière aigrie ou dans du vin altéré. Lorsque le cuir est à moitié sec, on réitère deux ou trois fois cette opération.

On colore aussi les cuirs avec une liqueur préparée avec de la gomme, du bois d'Inde, de la noix de galle et du sulfate de fer : c'est le *noir des chapeliers*.

Le cuir destiné à être *mis en suif* est présenté du côté de la chair à un feu clair qui élève la température au point d'empêcher le suif fondu dont on l'imprègne de se figer des deux côtés, surtout du côté de la chair ; il est étendu ensuite sur une table; on le nettoie du côté de la fleur, on l'étire et on le passe à la paumelle.

Cuirs en huile. — On imprègne quelquefois les cuirs d'huile de poisson ou encore mieux de *dégras*, produit dont nous parlerons à l'article *Chamoiserie*. Le dégras *nourrit* mieux la peau que l'huile; il lui donne plus de souplesse. On emploie l'huile ou le dégras lorsque le cuir conserve encore quelque humidité : le corps gras remplace peu à peu l'eau à mesure que le cuir sèche. On foule la peau, on la passe de nouveau à l'huile; on la dégraisse du côté de la fleur avec une légère lessive de potasse; on la met en couleur et on la passe à la paumelle.

Lorsqu'on veut conserver au cuir sa couleur naturelle, il faut choisir les plus belles peaux, les lisser avec soin et les colorer avec une infusion de graine d'Avignon et de safran.

Les peaux ne subissent pas toutes l'opération du tannage. On remplace dans ce cas le tannin par des dissolutions salines, comme pour les cuirs hongroyés et mégissés.

Cuir hongroyé. — Les peaux destinées au hongroyage ne sont pas épilées ; on les tond avec soin ; on les immerge à chaud dans une dissolution

de chlorure de sodium et d'alun ; on les y piétine ; on réitère cette opération ; on laisse tremper les cuirs pendant huit jours dans une dissolution d'alun, et on les expose à l'air et au soleil pour les faire blanchir et sécher.

Ce cuir est ensuite mis au suif, qu'on applique fondu et chaud. On facilite sa pénétration en maintenant les cuirs dans une étuve et en les suspendant au-dessus d'un brasier de charbon du côté de la chair ; les cuirs sont ensuite introduits dans un étendoir pour obtenir le durcissement du suif.

La *mégisserie* opère sur des peaux d'agneau et de chevreau épilées et sur celles qui conservent leurs poils.

Pour ébourrer ces peaux, on les enduit du côté de la chair d'une bouillie de chaux et d'orpiment, qui fait tomber le poil au bout de vingt-quatre heures. On supprime cette opération lorsque les peaux doivent conserver leur laine. M. F. Boudet pense que l'orpiment n'agit qu'en cédant du soufre à la chaux ; il a démontré qu'on épile très facilement avec du sulfure de calcium. Les peaux subissent alors le travail du chevalet. Elles sont ensuite plongées dans un bain d'eau et de son appelé *confit*, dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir et développe de l'acide lactique qui opère le gonflement ; les peaux gonflées sont ensuite immergées dans une dissolution chaude d'alun et de sel marin.

Après ces opérations successives, on expose pendant douze à quinze heures les peaux dans un mélange de farine et de jaunes d'œufs délayés dans la solution précédente. On suspend ensuite pendant douze à quinze jours les peaux dans un séchoir, on les humecte, on les étire, on les laisse sécher ; on les soumet à un travail de rivière pour les nettoyer ; on les travaille au chevalet et avec le *couteau de rivière*, enfin on les effleure.

CHAMOISERIE.

Pour chamoiser les peaux, qui sont de même nature que celles employées dans la mégisserie, on procède aux opérations préliminaires de la mégisserie jusqu'au gonflement. Alors on enduit d'huile de poisson les peaux étendues sur une table ; on les porte dans une auge de bois où elles supportent pendant deux ou trois heures le choc d'un pilon qui force l'huile à les pénétrer ; on les *évente*, c'est-à-dire qu'on les expose à l'air. On réitère plusieurs fois cette percussion et cet évent en ajoutant à chaque fois une nouvelle portion d'huile ; on porte même les peaux dans une étuve pour faciliter l'introduction de l'huile dans les pores de la peau. On passe les peaux au chevalet pour enlever l'épiderme ; on les dégraisse avec une lessive tiède de potasse à 2°, et on leur rend leur sou-

plesse en les étirant et en les polissant avec un instrument appelé *polissoir*, qui est muni d'un fer qui les ramollit et assouplit la peau sans lui rien enlever.

Enfin la dernière opération de la chamoiserie est le *remaillage :* elle est une des plus délicates, car il s'agit de faire cotonner la peau en arrachant en quelque sorte sa fleur avec un couteau qui ne tranche pas.

Les peaux pénétrées d'huile sont soumises, ainsi que nous l'avons dit, à un léger lessivage qui saponifie l'excès d'huile. Cette eau de savon a été pendant longtemps rejetée comme inutile; mais depuis plusieurs années on a reconnu qu'elle pouvait être utilement employée pour le corroyage. On fait donc évaporer l'eau de dégraissage jusqu'à expulsion de toute humidité, et l'on obtient ainsi un savon mou appelé *dégras*, qui remplace avec avantage l'huile de poisson dans la corroierie.

Séguin ajoutait, vers la fin de l'évaporation, de l'acide sulfurique étendu qui décomposait le savon en laissant dans l'intérieur de la peau des acides gras insolubles.

ACIDE MÉCONIQUE. $C^{14}HO^{11},3HO$.

C^{14}	1050,00	42,00
H	12,50	0,50
O^{11}	1100,00	44,00
$(HO)^3$	337,50	13,50
	2500,00	100,00

Historique.

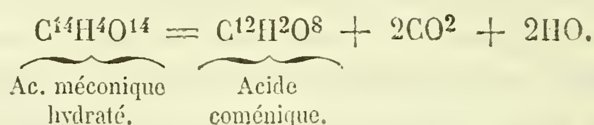
L'acide méconique, entrevu en 1804 par Séguin, fut isolé pour la première fois par Sertuerner en 1805. Les propriétés de cet acide ne nous sont bien connues que depuis les travaux de Robiquet. Sa composition a été établie par M. Liebig.

Propriétés.

L'acide méconique est solide; il cristallise en paillettes blanches, douces au toucher, d'une saveur acide et astringente. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; ils renferment 9 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent complétement à 120° ; ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide méconique hydraté, il se

dégage 2 équivalents d'eau et 2 d'acide carbonique, et il se forme un nouvel acide, l'*acide coménique :*



$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\text{Ac. méconique hydraté.}} = \underbrace{C^{12}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide coménique.}} + 2CO^{2} + 2HO.$$

La transformation de l'acide méconique en acide coménique se produit dans plusieurs circonstances : il suffit de faire bouillir une dissolution d'acide méconique pour dégager de l'acide carbonique et produire de l'acide coménique. Les acides et les alcalis déterminent également cette transformation ; aussi la préparation de l'acide méconique n'est pas sans difficulté : en cherchant à décomposer un méconate, on transforme souvent l'acide méconique en acide coménique.

Le chlore et le brôme forment avec l'acide méconique des composés qui seront examinés plus loin (*acides chlorocoménique* et *bromocoménique*).

L'acide azotique attaque avec énergie l'acide méconique, en produisant de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique.

La potasse en dissolution concentrée réagit à chaud sur l'acide méconique et le transforme en un mélange d'oxalate et de carbonate de potasse. Il se produit en outre une matière brune dont la nature est encore inconnue.

On reconnaît l'acide méconique à la coloration d'un rouge de sang que lui communiquent les sels de peroxyde de fer. Cette coloration résiste à l'action du chlorure d'or, et se distingue par cette propriété de la teinte rouge que les sulfocyanures alcalins donnent avec les sels de fer au maximum. (M. Vogel.)

État naturel.

L'acide méconique se rencontre dans l'opium. (Sertuerner.)

On le trouve aussi dans les capsules du pavot de nos climats. (Choulant.)

Préparation.

L'acide méconique se prépare en décomposant les méconates cristallisés par un acide énergique.

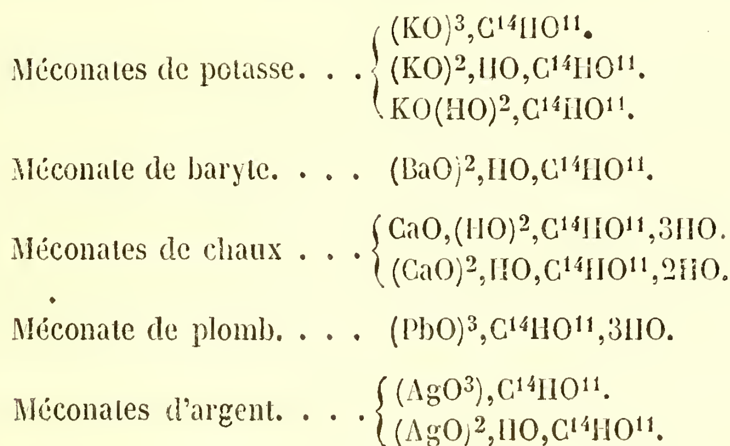
On le retire ordinairement d'une solution alcoolique d'opium, en le traitant par du chlorure de calcium, qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux. On purifie le méconate et l'on extrait ensuite l'acide méconique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

MÉCONATES.

L'acide méconique est tribasique; il prend, par conséquent, 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

Tous les méconates sont soumis aux lois qui régissent les sels formés par des acides tribasiques; ils contiennent souvent de l'eau qui joue le rôle de base.

Nous donnerons ici les formules des principaux méconates :



Méconates de potasse. . .	$(KO)^3,C^{14}HO^{11}$.
	$(KO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.
	$KO(HO)^2,C^{14}HO^{11}$.
Méconate de baryte. . . .	$(BaO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.
Méconates de chaux . . .	$CaO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},3HO$.
	$(CaO)^2,HO,C^{14}HO^{11},2HO$.
Méconate de plomb. . . .	$(PbO)^3,C^{14}HO^{11},3HO$.
Méconates d'argent. . . .	$(AgO^3),C^{14}HO^{11}$.
	$(AgO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.

Les méconates qui renferment 1 ou 2 équivalents d'oxyde métallique sont incolores, à moins que cet oxyde ne soit coloré.

Les sels dont la base est exclusivement formée par un oxyde métallique sont de couleur jaune.

La plupart des méconates insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide acétique.

Les sels de peroxyde de fer produisent avec les méconates une coloration d'un rouge de sang.

Les méconates ont été analysés par MM. Liebig, Stenhouse et How.

Méconate neutre de potasse. $(KO)^3,C^{14}HO^{11}$. — Ce sel s'obtient en ajoutant de la potasse en excès dans une dissolution de méconate acide de potasse.

Le méconate neutre de potasse se décompose sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse : il se produit du carbonate et de l'oxalate de potasse, ainsi qu'une matière brune dont la nature n'est pas encore connue.

Méconate acide de potasse. $(KO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 100°). — Le méconate acide de potasse forme des aiguilles blanches, d'un aspect soyeux, peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante.

On obtient le méconate acide de potasse en versant de la potasse dans une dissolution de méconate de chaux.

Méconate sur-acide de potasse. $KO,(HO)^2,C^{14}HO^{11}$. — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles brillantes. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de méconate acide de potasse, puis on concentre doucement la liqueur.

Méconate neutre de soude. — Ce méconate est incristallisable, efflorescent à l'air et très soluble dans l'eau.

Méconate acide de soude. — Ce sel forme des aiguilles déliées, assez solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

On obtient le méconate acide de soude en faisant digérer du méconate de baryte avec une dissolution aqueuse de sulfate de soude, ou bien en mélangeant une infusion alcoolique d'opium avec une dissolution alcoolique d'acétate de soude. (SERTUERNER.)

Méconate sur-acide de soude. — Ce sel est grenu, très dur et peu soluble dans l'eau.

Méconate neutre d'ammoniaque. — Le méconate neutre d'ammoniaque cristallise en prismes quadrilatères, solubles dans une fois et demie leur poids d'eau.

Méconate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 100°). — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles fines et incolores, solubles dans l'eau. On l'obtient en traitant, à une douce chaleur, de l'acide méconique par une dissolution étendue d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de méconate acide d'ammoniaque, dans laquelle on a ajouté un excès d'ammoniaque, il se produit du coménamate d'ammoniaque.

Méconate sur-acide d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},2HO$. — Ce sel forme des cristaux durs et grenus, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Il perd à 100° son eau de cristallisation. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de méconate acide d'ammoniaque.

Méconate acide de baryte. $(BaO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$. — Le méconate acide de baryte est blanc, amorphe. Ce sel se dissout à peine dans l'eau ; il est plus soluble dans l'acide acétique.

On produit le méconate acide de baryte en précipitant un méconate alcalin par du chlorure de calcium.

Méconate acide de chaux. $(CaO)^2,HO,C^{14}HO^{11},2HO$. — Ce sel est gélatineux et d'un blanc jaunâtre. Pour l'obtenir, on ajoute un excès d'ammoniaque dans une dissolution de méconate acide de potasse, puis on y verse du chlorure de calcium.

Méconate sur-acide de chaux. $CaO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},3HO$. — Ce sel forme des lamelles incolores et brillantes, peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau chaude.

On le prépare en versant une dissolution bouillante et concentrée de méconate acide de potasse dans une dissolution de chlorure de calcium.

Le méconate sur-acide de chaux s'obtient aussi en ajoutant du chlorure de calcium dans un extrait aqueux d'opium, dont on a préalablement retiré les alcalis organiques. La liqueur, saturée par de l'acide chlorhydrique, dépose du méconate sur-acide de chaux, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Méconate de protoxyde de fer. — Ce sel est incolore, très soluble dans l'eau. Lorsqu'on l'expose à l'air, il devient d'un rouge de sang.

Méconate de peroxyde de fer. — Lorsqu'on verse un méconate alcalin dans un sel de peroxyde de fer, le mélange prend une coloration rouge de sang, mais quelle que soit la concentration des liqueurs, il ne se forme aucun précipité. La chaleur et les corps réducteurs détruisent la coloration ainsi obtenue, mais elle reparaît sous l'influence des agents d'oxydation.

L'acide méconique précipite en brun le perchlorure de fer dissous dans l'éther anhydre.

Méconate neutre de plomb. $(PbO)^3,C^{14}HO^{11},2HO$. — Le méconate neutre de plomb est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau. On le produit en versant de l'acide méconique en excès dans une dissolution d'acétate neutre de plomb.

Sous-méconate de plomb. — Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique, et peu soluble dans l'acide azotique. On l'obtient en précipitant du sous-acétate de plomb par un méconate soluble.

Méconate de cuivre sur-acide. $CuO(HO)^2,C^{14}HO^{11}$. — Ce sel est

d'un vert jaunâtre. Lorsqu'on le chauffe, il donne de l'acide pyroméconique.

On l'obtient en versant de l'acide méconique dans une dissolution d'acétate de cuivre.

Méconate neutre d'argent. $(AgO)^3,C^{14}HO^{11}$ (à 120°). — Le méconate neutre d'argent est amorphe et de couleur jaune.

Pour l'obtenir, on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de méconate d'ammoniaque que l'on a rendue légèrement ammoniacale.

Le méconate neutre d'argent, soumis à l'action de la chaleur, se décompose avec explosion.

Méconate acide d'argent. $(AgO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 120°). — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Il devient parfois cristallin par de simples lavages. Si on le chauffe avec de l'eau, il se transforme en méconate neutre d'argent.

L'acide azotique dissout à froid le méconate acide d'argent. En chauffant la liqueur, on détermine une réaction très vive et du cyanure d'argent se précipite ; mais ce sel se détruit bientôt après sous l'influence de l'acide azotique, et il reste en dissolution de l'oxalate d'argent. (Liebig.)

La *méconamide* n'a pas encore été préparée.

M. How a obtenu l'*acide méconamique* $C^{14}H^5AzO^{12}$ en décomposant par l'acide chlorhydrique le méconamate d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on dissout l'acide méconovinique dans l'alcool saturé de gaz ammoniac.

L'acide méconamique se dépose de sa dissolution à l'état de croûtes cristallines de couleur blanche. Il forme avec les bases des sels incristallisables de couleur jaune.

ACIDE COMÉNIQUE. $C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.

C^{12}	900,00	46,15
H^{2}	25,00	1,28
O^{8}	800,00	41,02
$(HO)^{2}$	225,00	11,55
	1950,00	100,00

Historique.

Cet acide, découvert en 1832 par Robiquet, a été analysé avec le plus grand soin par M. Liebig, qui en a établi la véritable composition.

Propriétés.

L'acide coménique pur forme des prismes raccourcis ou des cristaux feuilletés, parfaitement incolores; on l'obtient aussi en petits mamelons d'une grande dureté. Ces cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

L'acide azotique réagit vivement sur l'acide coménique, et produit de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

La dissolution d'acide coménique colore en rouge les sels de peroxyde de fer; elle ne produit aucun trouble dans les sels de baryte, de strontiane ou de chaux, et précipite en blanc l'acétate neutre de plomb.

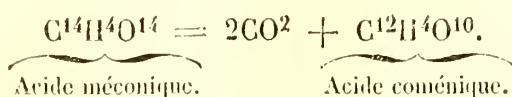
Préparation.

L'acide coménique se produit quand on décompose l'acide méconique. La transformation de l'acide méconique en acide coménique s'opère dans plusieurs circonstances :

Si l'on chauffe à 230° de l'acide méconique hydraté, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, et l'on obtient de l'acide coménique.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide méconique, cet acide s'altère lentement et se convertit en acide coménique, qui cristallise par le refroidissement de la liqueur :

$$C^{14}H^{4}O^{14} = 2CO^{2} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$



Les méconates dissous dans l'eau se transforment en coménates par une ébullition prolongée de la liqueur.

Il est avantageux, pour obtenir de l'acide coménique, de décomposer

à la température de l'ébullition du méconate de chaux par de l'acide chlorhydrique. La liqueur dépose, en se refroidissant, des cristaux grenus d'acide coménique. Cet acide est généralement coloré en rouge. Pour le purifier, on le traite par une dissolution bouillante de potasse caustique. Il se produit du coménate de potasse, qui cristallise par le refroidissement. On décante l'eau mère, qui est très colorée, puis on lave les cristaux avec de l'eau froide. Le coménate de potasse ainsi lavé, est décomposé par de l'acide chlorhydrique, qui met en liberté de l'acide coménique à peu près incolore. On achève de purifier cet acide en le traitant par du charbon animal.

On reconnaît que l'acide coménique est pur en le brûlant sur une lame de platine; il ne doit laisser aucun résidu. (Stenhouse.)

COMÉNATES.

L'acide coménique est bibasique; les coménates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{12}H^2O^8$, les coménates acides sont représentés par $MO,HO,C^{12}H^2O^8$.

Les coménates neutres à base d'alcali ne s'obtiennent qu'en dissolution ; les sels acides des mêmes bases cristallisent avec facilité.

Les sels de peroxyde de fer communiquent une teinte d'un rouge de sang aux coménates solubles.

La composition des coménates a été établie par MM. Liebig, Stenhouse et How.

Coménate acide de potasse. $KO,HO,C^{12}H^2O^8$. — Ce sel est cristallin, anhydre et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout de l'acide coménique dans un faible excès de potasse caustique, puis on abandonne la liqueur au refroidissement.

Coménate acide de soude. $NaO,HO,C^{12}H^2O^8$. — Le coménate acide de soude forme de petits prismes anhydres et solubles dans l'eau.

Ce sel se prépare comme le coménate acide de potasse.

Coménate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^{12}H^2O^8,2HO$. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux perdent 9 pour 100 d'eau à 100°, et supportent ensuite une température de 177° sans subir la moindre altération. Si on les chauffe à 200° dans un tube scellé à la lampe, ils noircissent, entrent en fusion et se décomposent en donnant de l'acide coménamique.

Le coménate acide d'ammoniaque se dissout dans l'eau bouillante et cristallise en beaux prismes radiés, par le refroidissement de la liqueur. Il est peu soluble dans l'alcool.

Pour l'obtenir, on verse de l'ammoniaque en léger excès dans une dissolution bouillante d'acide coménique. La liqueur prend une teinte jaune, et dépose, par l'évaporation dans le vide, de petits prismes de coménate acide d'ammoniaque.

Quand on ajoute de l'alcool dans une dissolution ammoniacale d'acide coménique, il se précipite de beaux prismes d'un coménate acide d'ammoniaque, contenant 3 équivalents d'eau de cristallisation.

Coménate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{12}H^2O^8,10HO$. — Ce sel est cristallin, insoluble dans l'eau et inaltérable à une température de 100°. Il perd 8 équivalents d'eau de cristallisation à 121° et se convertit en sous-sel par un contact prolongé avec de l'eau bouillante.

Pour obtenir le coménate neutre de baryte, on dissout de l'acide coménique dans un excès d'ammoniaque, puis on verse du chlorure de baryum dans la liqueur.

Coménate acide de baryte. $BaO,HO,C^{12}H^2O^8,6\frac{1}{2}HO$. — Le coménate acide de baryte s'obtient en poudre cristalline ou rhombes transparents. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau de cristallisation à 100°, et éprouve ensuite la fusion ignée. Il est très soluble dans l'eau bouillante ; sa dissolution rougit le tournesol.

On produit le coménate acide de baryte en mélangeant des dissolutions de chlorure de baryum et de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{12}H^2O^8,2HO$ (à 121°). — Ce sel se présente sous diverses formes et avec des quantités d'eau variables. Il est insoluble dans l'eau et se convertit en sous-sel par un contact prolongé avec de l'eau bouillante.

Le coménate neutre de chaux se dépose en petits grains cristallins lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans une dissolution ammoniacale d'acide coménique. Si l'on opère avec des liqueurs étendues, on obtient des cristaux brillants qui renferment 13 équivalents d'eau ou des prismes contenant 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Coménate acide de chaux. $CaO,HO,C^{12}H^2O^8,7HO$. — Le coménate acide de chaux forme de petits rhombes transparents, qui sont très solubles dans l'eau et deviennent anhydres à 121°.

Ce sel s'obtient en versant du chlorure de calcium dans une dissolution froide et saturée de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate acide de peroxyde de fer. — Ce sel se présente en petits cristaux brillants, de couleur noire. Il est peu soluble dans l'eau froide et communique une teinte rouge à l'eau bouillante.

On l'obtient, en mélangeant des dissolutions froides et concentrées d'acide coménique et de sulfate de peroxyde de fer.

En opérant avec des liqueurs chaudes, on produit un tout autre sel que du coménate de fer. (Stenhouse.)

Coménate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{12}H^2O^8,2HO$. — Ce sel est le précipité blanc et grenu que l'on produit en versant de l'acétate neutre de plomb dans une dissolution d'acide coménique ou de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{12}H^2O^8$ (à 100°). — Ce sel est amorphe et de couleur jaune. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution d'acide coménique par de l'ammoniaque, puis on verse de l'azotate d'argent dans la liqueur.

Coménate acide d'argent. $AgO,HO,C^{12}H^2O^8$. — Le coménate acide d'argent est blanc et grenu. Ce sel se précipite lorsqu'on verse de l'acide coménique dans une dissolution d'azotate d'argent.

Action du chlore sur l'acide coménique.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'acide coménique, une partie de cet acide se dissout et la liqueur dépose peu de temps après des cristaux d'*acide chlorocoménique.*

Le même acide se produit encore lorsqu'on fait agir du chlore sur du bicoménate d'ammoniaque ou de l'acide méconique.

L'acide chlorocoménique a pour formule $C^{12}H^3ClO^{10},3HO$. On l'obtient en prismes courts, assez solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool bouillant.

Ces cristaux deviennent anhydres à 100° ; si on les chauffe dans un appareil distillatoire, ils fondent, noircissent en dégageant de l'acide chlorhydrique, et donnent un produit cristallin qui paraît être de l'acide pyroméconique.

L'acide azotique attaque vivement l'acide chlorocoménique et produit de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

Les sels de peroxyde de fer colorent en rouge l'acide chlorocoménique.

Les chlorocoménates et les coménates présentent beaucoup d'analogie; toutefois les chlorocoménates sont plus solubles dans l'eau.

Les sels neutres à base d'alcali s'obtiennent avec difficulté; les sels acides des mêmes bases cristallisent facilement.

Les chlorocoménates acides de baryte et de chaux cristallisent en aiguilles radiées : on les obtient en mélangeant une dissolution de bichlorocoménate d'ammoniaque avec une dissolution de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium.

Le chlorocoménate neutre d'argent $(AgO)^2,C^{12}H^3ClO^{10}$ est un précipité jaune que l'on obtient en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution ammoniacale d'acide chlorocoménique. (M. How.)

Action du brôme sur l'acide coménique.

Lorsqu'on dissout de l'acide coménique dans de l'eau bromée, la liqueur dépose au bout de quelque temps des cristaux d'*acide bromocoménique*.

Le même acide se produit aussi en traitant l'acide méconique par l'eau bromée.

L'acide bromocoménique a pour formule $C^{12}H^3BrO^{10},3HO$. On l'obtient en beaux prismes, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide azotique convertit l'acide bromocoménique en acides bromhydrique, cyanhydrique, carbonique et oxalique.

Plusieurs bromocoménates s'obtiennent à l'état cristallin.

Le bromocoménate neutre d'argent ressemble beaucoup au chlorocoménate neutre d'argent : c'est un précipité de couleur jaune et insoluble dans l'eau. (M. How.)

Action de la chaleur sur l'acide coménique.

Lorsqu'on distille avec soin de l'acide coménique, il passe dans le récipient un acide particulier, que l'on a nommé *acide pyroméconique*, tandis qu'il reste dans la cornue une matière non volatile, qui peut donner aussi des produits pyrogénés quand on la soumet à une température plus élevée.

L'acide pyroméconique ainsi obtenu est toujours coloré par des produits empyreumatiques. Pour le purifier, on peut le presser dans du papier joseph, puis le sublimer de nouveau, ou bien le faire dissoudre dans de l'eau ou de l'alcool bouillants ; il cristallise par le refroidissement de la liqueur.

L'acide pyroméconique pur a pour formule $C^{10}H^3O^5,HO$; il se présente en aiguilles brillantes ou en octaèdres allongés. Sa saveur est acide et amère ; il fond à 120° et se volatilise à 100° sans laisser de résidu. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution d'acide pyroméconique rougit faiblement la teinture de tournesol ; elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorure de baryum, de chlorure de strontium, de chlorure de calcium, de

sulfate de magnésie. Elle colore en rouge les sels de peroxyde de fer, précipite en blanc le bichlorure de mercure et réduit les sels d'or.

Le brôme convertit l'acide pyroméconique en *acide bromopyroméconique*. (Brown.)

L'acide azotique réagit vivement sur l'acide pyroméconique et produit de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique.

L'acide sulfurique dissout à chaud l'acide pyroméconique et le laisse déposer en se refroidissant.

L'acide pyroméconique est isomérique avec l'acide pyromucique. Cet acide, avant le travail de M. Robiquet, était considéré comme de l'acide méconique pur.

Les pyroméconates ont pour formule générale : $MO,C^{10}H^3O^5$.

Les sels neutres, à base d'alcali, ne s'obtiennent qu'en dissolution.

Le pyroméconate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le pyroméconate de fer forme des cristaux anhydres, d'un brun rouge ou d'un rouge de sang.

Le pyroméconate d'argent est très peu stable ; il se décompose rapidement même à la température ordinaire.

Si l'on continue à chauffer le résidu provenant de la distillation de l'acide coménique, il sublime vers 266° des aiguilles brillantes d'*acide paracoménique*.

Cet acide possède à peu près les mêmes propriétés que l'acide coménique. Ainsi, il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, et colore en rouge de sang les sels de peroxyde de fer. Toutefois il ne produit aucun trouble dans une dissolution d'acétate de cuivre quand, au contraire, l'acide coménique y forme un précipité d'un vert jaunatre et tres abondant. De plus, l'acide coménique, versé dans une dissolution d'acétate neutre de plomb, donne naissance à un précipité blanc et insoluble, tandis que l'acide paracoménique n'y occasionne qu'un léger trouble qui disparaît par l'agitation.

Les paracoménates et les coménates de même base présentent les mêmes caractères.

On ne connaît pas encore la *coménamide*.

L'*acide coménamique*, obtenu par M. How, se prépare en distillant du coménate acide d'ammoniaque.

On produit aussi de l'acide coménamique en décomposant, par une ébullition prolongée, une dissolution aqueuse de coménate d'ammoniaque. Il se précipite du coménamate d'ammoniaque qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, donne l'acide coménamique.

L'acide coménamique est solide; il cristallise en paillettes brillantes ou en tables incolores. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, dans les acides, dans les dissolutions alcalines et dans l'alcool ordinaire bouillant.

La dissolution d'acide coménamique colore en rouge les sels de peroxyde de fer. Cette coloration disparaît dès qu'on ajoute un acide minéral dans la liqueur.

L'acide coménamique est monobasique; il forme avec les bases des sels neutres ou des sous-sels.

Plusieurs coménamates sont cristallins.

ACIDE QUINIQUE. $C^7H^4O^4,2HO$.

C^7	525,00	43,75
H^4	50,00	4,16
O^4	400,00	33,33
$(HO)^2$	225,00	18,76
	1200,00	100,00

L'acide quinique a été découvert par Hoffmann en 1790.

Cet acide se présente en prismes obliques à base rhombe, incolores et transparents. Sa saveur est franchement acide; il fond à 155°, perd alors une certaine quantité d'eau, et se change en une masse amorphe d'un aspect vitreux. Il est assez soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe dans un appareil distillatoire, il se liquéfie, brunit vers 280° en commençant à bouillir, puis se décompose en donnant des produits très complexes tels que de la benzine, de l'acide benzoïque, de l'acide phénique, de l'acide salicyleux, une matière goudronneuse encore inconnue et une substance incolore, qui a été nommée *hydroquinon*.

En faisant agir l'acide azotique sur l'acide quinique, on obtient de l'acide oxalique et un acide particulier dont la composition n'a pas été déterminée.

L'acide quinique se trouve dans les différentes espèces de quinquinas; il paraît y être combiné avec la quinine et la cinchonine.

Pour obtenir l'acide quinique, on traite la décoction de quinquina par de la chaux, qui précipite la quinine et la cinchonine. L'acide quinique reste dans la liqueur à l'état de quinate de chaux, que l'on peut faire cristalliser en concentrant les eaux mères de la préparation de la quinine et les abandonnant à elles-mêmes à une basse température. Le quinate

de chaux est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide quinique se trouve ainsi éliminé; il cristallise par l'évaporation de la liqueur.

Au lieu de faire agir de l'acide sulfurique sur le quinate de chaux, on peut précipiter ce sel par du sous-acétate de plomb, mettre le sous-quinate de plomb ainsi obtenu en suspension dans de l'eau, et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Il se produit du sulfure de plomb, et l'acide quinique est mis en liberté. On filtre la dissolution acide, puis on l'évapore à une douce température; elle ne tarde pas à déposer de beaux cristaux d'acide quinique.

QUINATES.

L'acide quinique étant bibasique, les quinates ont pour formule générale : $(MO)^2,C^7H^4O^4$.

Les quinates sont presque tous solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool absolu. Lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, ils dégagent une odeur irritante de quinon. Cette réaction est caractéristique; elle permet de découvrir de très faibles quantités d'acide quinique.

Quinate de potasse. — Ce sel est amorphe et déliquescent à l'air.

Quinate de soude. — Le quinate de soude forme en cristallisant des prismes hexagones, solubles dans la moitié de leur poids d'eau.

Quinate d'ammoniaque. — Ce sel est déliquescent et très soluble dans l'eau. Quand on évapore sa dissolution, elle dégage de l'ammoniaque.

Quinate de baryte. — Ce composé s'obtient en dodécaèdres formés par la réunion de deux pyramides aiguës. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool concentré. On le prépare en neutralisant une dissolution d'acide quinique par du carbonate de baryte.

Quinate de strontiane. — Ce sel cristallise en tables qui sont isomorphes avec les cristaux de quinate de chaux. Il est efflorescent à l'air et peu soluble dans l'eau.

Quinate de chaux. — Le quinate de chaux cristallise en lames rhomboïdales transparentes, qui deviennent souvent hexagonales par la troncature de deux angles aigus. Ce sel est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool. Il renferme 29,5 pour 100 d'eau qu'il

perd complétement à 100°. Ainsi desséché, il supporte une température de 130° sans subir la moindre altération.

La plupart des espèces de quinquinas contiennent du quinate de chaux, que l'on peut extraire de la manière suivante :

On fait macérer pendant deux ou trois jours du quinquina jaune dans de l'eau froide. Au bout de ce temps, on décante le liquide et on le mélange avec un lait de chaux qui précipite la quinine brute. Cette base étant séparée au moyen d'un filtre, on ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux, et l'on enlève le second dépôt qui renferme des matières colorantes et n'est propre à aucun usage. L'excès de chaux que contient la liqueur est saturé par de l'acide sulfurique. Quand le sulfate de chaux est déposé, on décante le liquide surnageant, et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse ; il dépose après quelques jours des cristaux de quinate de chaux.

Le quinate de chaux ainsi obtenu est toujours coloré en jaune. On le purifie en le traitant par du noir animal, et en lui faisant subir des cristallisations successives.

L'écorce de quinquina ayant servi à cette préparation peut être employée pour l'extraction de la quinine.

Quinate de magnésie. — Ce sel est cristallin, de couleur blanche, et très soluble dans l'eau.

Quinate de manganèse. — Le quinate de manganèse se présente en lamelles cristallines, de couleur rose.

Quinate de peroxyde de fer. — Le quinate de peroxyde de fer est amorphe, de couleur jaune et soluble dans l'eau.

Quinate de zinc. — Ce sel cristallise en lamelles ou en petits mamelons d'un beau blanc. Il est très soluble dans l'eau.

Quinate de nickel. — Le quinate de nickel est vert, amorphe et soluble dans l'eau.

Quinate neutre de plomb. — Ce sel s'obtient en cristaux aciculaires, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Sous-quinate de plomb. — Le sous-quinate de plomb est le précipité blanc que l'on obtient en versant un quinate soluble dans une dissolution de sous-acetate de plomb. Le même sel se produit aussi quand on ajoute de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante de quinate neutre de plomb.

Le sous-quinate de plomb est insoluble dans l'eau et assez soluble dans le sous-acétate de plomb. Il absorbe facilement l'acide carbonique.

Quinate neutre de cuivre. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un bleu pâle. Il est efflorescent à l'air et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout du carbonate ou du bi-oxyde de cuivre dans un faible excès d'acide quinique. Le quinate de cuivre se dépose par l'évaporation de la liqueur. On le lave avec une eau contenant un peu d'acide quinique, puis on le place sur du papier joseph, sous une cloche dont les parois ont été légèrement humectées.

La dissolution de quinate neutre de bi-oxyde de cuivre se décompose spontanément, et dépose un sous-sel. La chaleur favorise cette décomposition.

Sous-quinate de cuivre. — Le sous-quinate de bi-oxyde de cuivre se présente en petits cristaux brillants, d'un beau vert. Ce sel est inaltérable à l'air et peu soluble dans l'eau. On l'obtient :

1° En faisant bouillir une dissolution de quinate neutre de cuivre.

2° En versant un quinate soluble dans une dissolution d'acétate de cuivre.

3° En précipitant une dissolution de quinate de baryte par du sulfate de cuivre.

Quinate de mercure. — Ce sel est incristallisable. Lorsqu'on évapore sa dissolution, il se dépose une masse d'un jaune rougeâtre, qui paraît être un produit de l'altération du sel.

Quinate d'argent. — Ce sel est cristallin; on le produit en saturant une dissolution d'acide quinique par du carbonate d'argent nouvellement préparé et encore humide. La liqueur, évaporée dans le vide, dépose le quinate d'argent en cristaux mamelonnés d'une grande blancheur.

QUINON ET SES DÉRIVÉS.

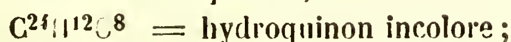
Quand on distille 1 partie d'acide quinique avec 4 parties de peroxyde de manganèse et 1 partie d'acide sulfurique, on obtient une matière cristalline jaune, qui a été nommée *quinon*. (M. Woskresensky.)

Le quinon est neutre; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et se sublime ensuite en longues aiguilles; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore lui enlève successivement tout son hydrogène. L'ammoniaque réagit sur le quinon et forme un composé azoté qui a pour formule : $C^{24}H^{8}O^{6},(AzH^{2})^{2}$.

Sous l'influence des acides iodhydrique, tellurhydrique et sulfureux, le quinon se transforme en une nouvelle substance, qui a reçu le nom d'*hydroquinon incolore*, ayant pour composition $C^{24}H^{12}O^{8}$.

L'hydroquinon peut être considéré comme du quinon, plus 4 équivalents d'hydrogène. Lorsqu'on enlève 2 équivalents d'hydrogène à l'hydroquinon incolore, il se transforme en un des plus beaux corps de la chimie, qui est l'*hydroquinon vert*. Ce corps est cristallin et possède un éclat qui peut être comparé au reflet miroitant des élytres verts de certains coléoptères ou aux plumes de colibri, et a pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}$. Il peut donc être représenté par du quinon, plus 2 équivalents d'hydrogène, ou de l'hydroquinon incolore, moins 2 équivalents d'hydrogène. On peut aussi le considérer comme une combinaison de quinon avec l'hydroquinon incolore.


$C^{24}H^{8}O^{8}$ = quinon ;


$C^{24}H^{12}O^{8}$ = hydroquinon incolore ;


$C^{48}H^{20}O^{16}$ = 2 équivalents d'hydroquinon vert.

On obtient l'hydroquinon vert par un procédé fort simple qui consiste à mêler les deux dissolutions de quinon et d'hydroquinon incolore.

L'hydroquinon vert présente quelques-unes des propriétés des substances cristallines que nous étudierons en parlant des matières colorantes ; il se dissout dans l'eau chaude qu'il colore en rouge foncé.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il se dépose de ces liqueurs en belles écailles d'un vert métallique.

Lorsqu'on traite l'hydroquinon vert par l'ammoniaque, on observe une absorption rapide d'oxygène de l'air, et il se produit en même temps une matière colorante rouge. L'acide sulfureux transforme immédiatement l'hydroquinon vert en hydroquinon incolore.

En faisant réagir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur le quinon, on obtient des composés chlorés ou sulfurés : le chlorure d'hydroquinon, préparé en traitant le quinon par l'acide chlorhydrique, a pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}Cl$. (M. Woehler.)

Le quinon et les deux hydroquinons peuvent également être considérés comme étant formés par la combinaison de trois radicaux différents avec la même proportion d'oxygène ; leur composition serait alors représentée de la manière suivante :


Quinon. . . . . $C^{24}H^{8} + O^{8}$.


Hydroquinon vert. . . . . $C^{24}H^{10} + O^{8}$.


Hydroquinon incolore. . . . . . . $C^{24}H^{12} + C^{8}$.

(M. Woehler.)

Nous donnons ici le tableau des dérivés du quinon, tels qu'ils ont

été établis par les recherches de MM. Wœhler, Woskresensky et Laurent :

Quinon . . . . $C^{24}H^8O^8$. (Laurent.)

ACTION DE LA POTASSE SUR LE QUINON.

Acide quinonique . . . . $C^{24}H^6O^{12},HO$. (Woskresensky.)

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE QUINON.

Quinonamide . . . . $C^{24}H^{12}Az^2O^6$. (Woskresensky.)

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE QUINON.

Hydroquinon incolore . . . . $C^{24}H^{12}O^8$. (Wœhler.)

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR L'HYDROQUINON INCOLORE.

Hydroquinon vert . . . . $C^{24}H^{10}O^8$. (Wœhler.)

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE QUINON.

Chlorhydroquinon . . . . $C^{24}H^{10}O^8Cl^2$. (Wœhler.)

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LE QUINON.

Sulfhydroquinon brun . . . . $C^{24}H^{11}O^7S^4$. (Wœhler.)

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LE SULFHYDROQUINON BRUN.

Sulfhydroquinon jaune. . . . . $C^{24}H^{12}O^6S^5$. (Wœhler.)

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR LE SULFHYDROQUINON JAUNE.

Chlorsulfoquinon brun. . . . . $C^{24}H^8O^8ClS^4$. (Wœhler.)

ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORSULFOQUINON BRUN.

Chlorsulfoquinon rouge orange. . . . . . . $C^{24}H^6O^8ClS^4$. (Wœhler.)

ACTION DU CHLORE SUR LE QUINON.

Chlorquinon. . . . . $C^{24}H^2O^8Cl^6$. (Woskresensky.)

Chloranile (quinon perchloré). . . . . . . $C^{24}Cl^8O^8$.

ACIDE QUINOVATIQUE. $C^{48}H^{35}O^{11}$. (MM. Rochleder et Hlasiwetz.)

C^{48}	3600,00	70,07
H^{35}	437,50	8,51
O^{11}	1100,00	21,42
	5137,50	100,00

Ce corps se rencontre dans le quinquina ordinaire et dans le faux quinquina du commerce (*china nova*) ; on le produit artificiellement par l'action des acides et des alcalis sur l'acide caïncique.

L'acide quinovatique est gommeux, de couleur jaune, peu soluble dans l'eau, dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Il se dissout aussi dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, dans un lait de chaux ou de magnésie bouillant. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne de petits cristaux brillants et une huile empyreumatique d'une odeur d'encens et de pétrole. L'acide azotique l'attaque vivement sans produire d'acide oxalique.

Pour obtenir l'acide quinovatique, on traite le quinquina par un lait de chaux bouillant. L'extrait ainsi obtenu est additionné d'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux et met en liberté l'acide quinovatique.

On purifie cet acide en le dissolvant dans l'alcool, et en le précipitant par l'eau de cette dissolution.

Les quinovatates sont peu connus. Le sel de potasse est amorphe. Le quinovatate de plomb présente l'aspect d'une poudre blanche.

(Pelletier et Caventou.)

ACIDE CAÏNCIQUE. $C^{32}H^{26}O^{14}$ (à 100°). (MM. Rochleder et Hlasiwetz.)

C^{32}	2400,00	58,18
H^{26}	325,00	7,87
O^{14}	1400,00	33,95
	4125,00	100,00

Cet acide, trouvé par François, Pelletier et Caventou, dans la racine de caïnca (*Chiococca anguifuga*), se rencontre également dans la racine du petit branda (*Chiococca racemosa*).

L'acide caïncique forme des cristaux prismatiques inodores, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et très solubles dans

l'alcool. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se ramollit, se charbonne, et donne un sublimé cristallin n'ayant plus d'amertume. Les acides affaiblis et les alcalis le changent en acide quinovatique.

Pour obtenir l'acide caïncique, il faut épuiser par l'alcool la racine de caïnca réduite en poudre, concentrer l'extrait alcoolique, le mélanger avec de l'eau, filtrer la liqueur et y ajouter du lait de chaux, jusqu'à ce qu'elle ait perdu son amertume. Il se produit alors un caïncate de chaux basique, que l'on décompose par l'acide oxalique en dissolution dans l'alcool. La liqueur filtrée donne par l'évaporation des aiguilles brillantes d'acide caïncique.

Les caïncates sont peu connus.

Les sels à base d'alcalis sont déliquescents et cristallisables. Le caïncate de plomb est le précipité blanc qu'on obtient en mélangeant deux dissolutions alcooliques concentrées, l'une d'acétate de plomb, l'autre d'acide caïncique.

ACIDE CHÉLIDONIQUE. $C^{14}H^2O^{10},3HO$.

Cet acide, découvert par Probst, a été étudié récemment par M. Lerch. Il est mélangé dans la grande chélidoine avec de l'acide malique et un autre acide qui paraît être l'acide citrique.

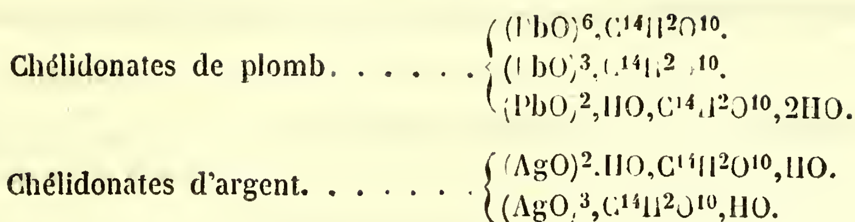
L'acide chélidonique cristallise en aiguilles incolores et allongées. Ces cristaux sont efflorescents à l'air, solubles dans l'eau, l'alcool et les acides. Ils perdent leur eau de cristallisation à 100° et commencent à se décomposer vers 150°. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, ils s'enflamment avec bruit.

L'acide azotique étendu décompose l'acide chélidonique sans produire d'acide oxalique.

L'acide chélidonique est tribasique. Les chélidonates sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisent facilement.

Nous donnons ici la formule des principaux chélidonates :

Chélidonates de soude.	$NaO,2HO,C^{14}H^2O^{10},4HO$. $(NaO)^2,HO,C^{14}H^2O^{10},8HO$.
Chélidonate d'ammoniaque	$(AzH^3,HO).HO,C^{14}H^2O^{10},4HO$.
Chélidonates de baryte	$(BaO)^2,HO,C^{14}H^2O^{10},2HO$ (à 100°). $(BaO)^3,C^{14}H^2O^{10},6HO$.
Chélidonates de chaux	$(CaO)^2,HO,C^{14}H^2O^{10},6HO$ (à 100°). $(CaO)^3,C^{14}H^2O^{10},6HO$ (à 100°).



Chélidonates de plomb. . . . . . $(PbO)^6,C^{14}H^2O^{10}$. $(PbO)^3,C^{14}H^2O^{10}$. $(PbO)^2,HO,C^{14}H^2O^{10},2HO$.

Chélidonates d'argent. . . . . . . $(AgO)^2,HO,C^{14}H^2O^{10},HO$. $(AgO)^3,C^{14}H^2O^{10},HO$.

Les végétaux renferment encore plusieurs acides organiques dont la nature est peu connue.

Nous avons réuni ces acides dans le tableau suivant, où nous indiquons en même temps leurs propriétés principales et le nom des végétaux dont ils ont été extraits.

NOMS DES ACIDES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	VÉGÉTAUX ou PARTIES VÉGÉTALES dont ils ont été extraits.
Acide achilléique.	Cristaux prismatiques incolores, inodores, d'une saveur acide, et très solubles dans l'eau.	*Achillea millefolium.* (M. Zanon.)
Acide anacardique . . . $C^{44}H^{32}O^7$.	Masse blanche cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.	Péricarpe des noix d'acajou. (M. Staedeler.)
Acide bébirique.	Masse blanche cristalline, déliquescente à l'air, soluble dans l'alcool, fusible et volatile.	Écorce du bébéeru (*Nectandra Rodiei*). (M. Maclagan.)
Acide cévadique.	Aiguilles blanches, d'un état nacré, d'une odeur repoussante, fusibles, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Graine de cévadille; racines d'ellébore blanc et de colchique d'automne. (Pelletier et Caventou.)
Acide coccognidique.	Cristallisable. Sa dissolution aqueuse ne précipite pas le chlorure de baryum, l'eau de chaux, l'acétate de plomb.	Sem. de garou (*Daphne gnidium*). (Goebel.)
Acide colombique. . . . $C^{42}H^{23}O^{13}$.	Flocons blancs, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et très solubles dans l'alcool.	Racine de colombo (*Cocculus palmatus*). (M. Boedeker.)
Acide crotonique..	Liquide oléagineux volatil, d'une saveur âcre, très vénéneux, se congelant à — 5° centigrades.	Graine du pignon d'Inde (*Croton tiglium*). (Pelletier et Caventou.)
Acide digitalique	Aiguilles fusibles, d'une odeur et d'une saveur particulières, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Feuilles de digitale pourpree. (M. P. Morin.)
Acide digitoléique.	Aiguilles radiées, de couleur verte, d'une odeur aromatique, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.	Feuilles de digitale pourpree. (M. Kosmann.)

NOMS DES ACIDES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	VÉGÉTAUX ou PARTIES VÉGÉTALES dont ils ont été extraits.
Acide euphorbique	Aiguilles incolores, dont la dissolution précipite les sels de fer, d'étain, de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent.	Fleurs d'*Euphorbia cyparissias.* (M. Riegel.)
Acide hédérique.	Aiguilles incolores, inodores, d'une saveur âcre, insolubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool.	Graine de lierre commun (*Hedera helix*). (M. Posselt.)
Acide igasurique ou strychnique	Cristaux grenus, très durs, solubles dans l'eau et l'alcool.	Fève de Saint-Ignace. (Pelletier et Caventou.)
Acide ipécuanique. . . . $C^{28}H^{18}O^{14}$.	Masse amorphe, d'un brun rougeâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa dissolution colore en vert les sels de fer au maximum.	Racine de *Cephælis ipecacuanha.* (M. Willigk.)
Acide kramérique.	Masse cristalline, inaltérable à l'air, d'une saveur acide et styptique, et très soluble dans l'eau.	Racine de ratanhia (*Krameria triandra*). (Peschier.)
Acide papavérique.	Masse amorphe, de couleur rouge.	Fleurs de coquelicot. (M. L. Meier.)
Acide polygalique.	Poudre amorphe blanche, inodore, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau, dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet acide, pris à faible dose, détermine la mort.	Polygala amer. (M. Quevenne.)
Acide rhéadique.	Masse amorphe, de couleur rouge.	Fleurs de coquelicot. (M. L. Meier.)
Acide roccellique . . . . $C^{24}H^{32}O^{6}$.	Cristaux blancs, d'un aspect soyeux, insolubles dans l'eau, dans les dissolutions alcalines étendues, solubles dans l'alcool et l'éther.	*Roccella tinctoria.* (Heeren.)
Acide robinique.	Masse cristalline, déliquescente à l'air, soluble dans l'eau, dont la dissolution précipite l'acétate de plomb.	Racine du robinier (*Robinia pseudo-acacia*). (M. Reinsch.)
Acide rutinique . . . . . $C^{12}H^{8}O^{8}$. .	Poudre cristalline, d'un vert pâle, fusible à 180°, insoluble dans l'éther, dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa dissolution alcoolique précipite l'acétate de plomb en jaune orangé.	Parties herbacées de la rue. (M. Weiss.)
Acide santonique . . . . $C^{30}H^{18}O^{6}$.	Cristaux incolores, inodores, fusibles, volatils, qui jaunissent sous l'influence de la lumière, se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Fleur non épanouie d'*Artemisia* (*semen-contra*). (MM. Kahler; Alms.)
Acide vératrique. . . . . $C^{18}H^{10}O^{10}$.	Aiguilles quadrilatères, fusibles, volatiles, solubles dans l'eau, dans l'alcool, insolubles dans l'éther.	Graine de cévadille. (M. Merk.)

PECTOSE. — PECTINE. — ACIDE PECTIQUE.

GELÉES VÉGÉTALES (1).

Les chimistes se sont occupés, dans ces dernières années, de déterminer la composition exacte d'un grand nombre de substances organiques, et d'examiner les dédoublements qu'elles éprouvent sous l'influence de quelques réactifs; mais la plupart des questions si intéressantes de chimie appliquée à la physiologie végétale ont été laissées dans un abandon presque complet. Aussi les phénomènes que nous réalisons dans nos laboratoires ne présentent-ils que des rapports assez éloignés avec ceux qui se produisent dans les végétaux.

Il serait important cependant d'appliquer à la physiologie végétale les procédés d'analyse et d'observation que possède aujourd'hui la chimie, et de rechercher si les agents naturels qui déterminent des modifications si variées dans les végétaux peuvent être comparés aux réactifs que les chimistes emploient pour modifier les substances organiques.

L'étude de la maturation des fruits se prête parfaitement à ce genre de recherches; l'expérience a démontré en effet qu'il est possible de suivre, au moyen de l'analyse, les changements qu'éprouve un fruit pendant sa maturation, et de préciser sous quelles influences ils s'opèrent.

Plusieurs corps que l'on peut extraire de la pulpe des fruits, et qui existent également en quantité considérable dans les tiges, les feuilles et racines des végétaux, ont reçu la dénomination générale de *principes gélatineux des végétaux.*

L'état gélatineux est, en effet, une des propriétés caractéristiques des corps qui vont être décrits; ils paraissent être destinés à retenir, dans la pulpe des fruits, une quantité d'eau considérable qui favorise leur développement : aussi faut-il renoncer à trouver, dans l'ensemble de leurs propriétés, quelques-uns des caractères qui fixent ordinairement l'attention des chimistes. Ils sont incristallisables; leur purification est toujours difficile; les réactifs énergiques, tels que le chlore, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., ne leur font éprouver aucune transformation nette; ils paraissent tenir le milieu entre les principes immédiats bien définis et les substances organisées. C'est cet état intermédiaire qui donne, selon nous, à leur étude un grand intérêt. On connaît les propriétés de presque tous les corps cristallisés; mais les caractères des corps incristallisables qui touchent à l'organisation n'ont été examinés que d'une manière superficielle : la difficulté que présente leur étude l'a fait en quelque sorte abandonner, et cependant ils nous paraissent dignes de fixer l'attention des chimistes et des physiologistes.

(1) Fremy, *Recherches sur l'acide pectique et sur la maturation des fruits* (*Annales de chimie et de physique*).

PECTOSE.

On a désigné sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la cellulose dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes de fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets.

Cette substance, étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la cellulose. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

Avant d'admettre dans les végétaux l'existence d'un principe immédiat nouveau, la pectose, on devait s'assurer que ce corps n'était pas une combinaison insoluble de pectine avec la chaux ou avec le phosphate calcaire ; les expériences suivantes ne laissent aucun doute à cet égard.

1° On a reconnu que, dans aucun cas, la pectine ne peut former de composé insoluble avec la chaux ou les sels calcaires, sans éprouver une modification complète.

2° On a mis des pulpes de fruits et de racines en digestion pendant plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique concentré : si la pectine eût préexisté dans les pulpes à l'état de sel insoluble, elle eût été isolée par l'acide chlorhydrique, et se serait trouvée dans la liqueur. On s'est assuré, en effet, que toute combinaison de pectine avec les bases était décomposée instantanément et à froid par les acides : or, après avoir maintenu pendant longtemps le contact des pulpes avec l'eau acide, on n'a retrouvé dans la liqueur que des traces insignifiantes de pectine ; tandis qu'une ébullition de quelques instants avec une eau légèrement acide a suffi pour transformer en pectine la pectose qui n'avait pas été altérée par l'acide chlorhydrique froid et concentré.

On doit donc admettre l'existence d'un principe immédiat insoluble existant dans le tissu des végétaux, et pouvant se changer en pectine par l'action des acides. Du reste, l'existence de la pectose peut expliquer quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant avec la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson ; c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : il suffit d'une ébullition de quelques secondes pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la cellulose ne donne pas de traces de pectine

par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer, comme on l'a avancé récemment, qu'une cellule végétale est formée par une substance solide qui se trouve à différents états d'agrégation ; et que la partie externe, ayant la même composition que la partie interne, peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides.

PECTINE. $C^{64}H^{48}O^{64}$.

C^{64}	4800,00	40,67
H^{48}	600,00	5,08
O^{64}	6400,00	54,25
	118 0,00	100,00

La pectine, dont on doit la découverte à M. Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence de la chaleur; sa formation est due alors à l'action des acides citrique et malique qui réagissent sur la pectose et la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte afin d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Pour préparer la pectine pure, on doit avoir recours au procédé suivant :

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, on la retire des fruits mûrs; sa purification est alors plus facile. On exprime à froid les pulpes de poires très mûres, on filtre le jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique ; la matière albumineuse est ensuite précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur la présence du sucre ou des acides organiques.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par l'alcool sous forme de gelée lorsque sa dissolution est étendue, et en longs filaments quand la liqueur est concentrée ; elle est neutre aux

réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée avec une certaine quantité de *parapectine*, et précipite l'acétate neutre de plomb. Le sous-acétate de plomb forme, dans sa dissolution, un précipité abondant : elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalino-terreuses la transforment instantanément en pectates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier qui a été nommé *pectase*, se changer en un acide gélatineux qui sera décrit plus loin sous le nom d'*acide pectosique.* Les acides la transforment en *acide métapectique.*

Action de l'eau sur la pectine.

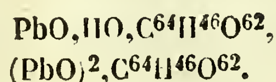
Parapectine. — Si l'on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution aqueuse de pectine, celle-ci perd en partie son aspect gommeux, et se transforme en une nouvelle substance qui est la *parapectine.*

La parapectine est neutre aux réactifs colorés, très soluble dans l'eau et incristallisable, insoluble dans l'alcool qui la précipite sous la forme d'une gelée transparente ; elle se transforme en pectates par l'action des bases solubles, et présente la plus grande analogie avec la pectine. Toutefois elle possède un caractère qui suffit pour la distinguer de cette dernière substance; elle précipite l'acétate neutre de plomb, tandis que la pectine ne trouble pas ce réactif. Les chimistes qui se sont occupés de la pectine ont presque toujours opéré sur des mélanges de pectine et de parapectine.

La parapectine prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur la pectine, et se trouve toujours en certaines proportions dans la pectine préparée à chaud.

Lorsque la parapectine est desséchée à l'étuve à 100°, elle présente exactement la même composition que la pectine, et peut être représentée par la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Mais elle perd une certaine quantité d'eau quand on la dessèche à 140°, et devient alors $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La parapectine se combine avec l'oxyde de plomb et forme deux sels qui ont pour formules :



$$PbO,HO,C^{64}H^{46}O^{62},$$
$$(PbO)^2,C^{64}H^{46}O^{62}.$$

Action des acides étendus sur la parapectine.

Métapectine. — La parapectine, mise en ébullition avec un acide étendu, s'altère assez rapidement et se transforme en un nouveau corps qui a été nommé *métapectine.*

La métapectine, qui pourrait être appelée *acide métapectinique*, présente des caractères d'un acide faible et rougit sensiblement la teinture de tournesol. Elle est soluble dans l'eau, incristallisable, insoluble dans l'alcool comme les corps précédents ; elle se transforme, comme eux, en pectates par l'action des bases. Son caractère distinctif est de précipiter le chlorure de baryum, tandis que la pectine et la parapectine ne sont pas précipitées par ce réactif.

La métapectine, desséchée à 100°, est isomérique avec la pectine et la parapectine; elle est représentée par la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Quand on la dessèche à 140°, elle perd, comme la parapectine, 2 équivalents d'eau et devient $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La métapectine se combine avec les bases et forme des sels qui sont isomériques avec les parapectinates.

La métapectine peut se combiner avec les acides pour former des composés doubles solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

La combinaison de métapectine et d'acide chlorhydrique s'obtient en faisant bouillir la métapectine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et en précipitant la liqueur par l'alcool ; elle est acide aux réactifs colorés ; elle précipite le chlorure de baryum et l'azotate d'argent.

L'acide sulfurique et l'acide oxalique peuvent aussi s'unir à la métapectine et former des composés solubles et gélatineux, qui ressemblent aux précédents.

Les trois corps qui viennent d'être décrits constituent la première classe de corps gélatineux; ils sont, comme on le voit, solubles dans l'eau, gommeux, précipitables par l'alcool, et possèdent chacun des propriétés distinctives bien tranchées. Le premier est neutre, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb ; le second est encore neutre et forme dans l'acétate neutre de plomb un précipité abondant; le troisième, qui est acide au tournesol, précipite le chlorure de baryum.

Fermentation pectique.

Pectase. — Avant de poursuivre l'examen des corps gélatineux des fruits, il est utile de présenter ici les caractères d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : cette modification a été désignée sous le nom de *fermentation pectique.*

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amygdaline; dans l'orge germée, la diastase est en présence de l'amidon.

On a trouvé, dans tous les tissus qui contiennent de la pectose, un

corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc.; on lui a donné le nom de *pectase*.

La pectase est le ferment des substances gélatineuses ; on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique ; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz, et peut s'opérer à l'abri de l'air ; on s'est assuré en effet qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devient promptement gélatineuse quand on l'introduit à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30°.

La pectase est incristallisable; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine. Elle existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble et insoluble.

Les racines telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble ; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes ; en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir en peu de temps gélatineuse : il s'est formé alors deux acides gélatineux insolubles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et pectique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble, par une coagulation au moyen de l'alcool : c'est ce que démontre l'expérience suivante : On a précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable ; le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation

pectique se produit, comme la fermentation lactique, à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

ACIDE PECTOSIQUE. $C^{32}H^{21}O^{29},2HO$.

C^{32}	2400,00	41,46
H^{21}	262,50	4,53
O^{29}	2900,00	50,10
$(HO)^2$	225,00	3,91
	5787,50	100,00

Cet acide s'obtient d'abord en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine; il se produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par un acide.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide ; il devient complétement insoluble en présence des acides; il se dissout dans l'eau bouillante : cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide pectique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables, et ont pour formule générale : $(MO)^2,C^{32}H^{21}O^{29}$.

ACIDE PECTIQUE. $C^{32}H^{20}O^{28},2HO$.

C^{32}	2400,00	42,29
H^{20}	250,00	4,40
O^{28}	2800,00	49,33
$(HO)^2$	225,00	3,98
	5675,00	100,00

L'insolubilité de l'acide pectique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile, ont dû fixer depuis longtemps l'attention des chimistes

sur ce corps singulier; aussi l'acide pectique a été pendant longtemps le seul terme de la série des corps gélatineux dont l'étude ait été faite avec quelque soin.

L'acide pectique a été découvert par M. Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine; si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30°, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines de carottes, par exemple, avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau; on le précipite par du chlorure de calcium; il forme du pectate de chaux, qui est lavé à grande eau; ce sel est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complétement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent.

L'acide azotique attaque facilement l'acide pectique, et le transforme en acide oxalique et en acide mucique (M. Braconnot). Les alcalis en excès décomposent très rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très soluble qui est l'*acide métapectique.*

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique : c'est que dans ce cas on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide métapectique soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule $(MO)^2.C^{32}H^{20}O^{28}$.

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très sensiblement acide ; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

ACIDE PARAPECTIQUE. $C^{24}H^{15}O^{21},2HO$.

On a donné le nom d'*acide parapectique* à un premier acide soluble dans l'eau, qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'acide pectique.

On obtient l'acide parapectique en combinaison avec les bases, en soumettant pendant longtemps les pectates à l'action d'une température de 150°, ou mieux, en maintenant pendant quelques heures des pectates dans l'eau bouillante. Les pectates insolubles peuvent eux-mêmes se transformer en parapectates sous l'influence de la chaleur.

L'acide parapectique est incristallisable ; sa réaction est franchement acide : il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque ; il est précipité de sa dissolution par un excès d'eau de baryte.

Les parapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^{24}H^{15}O^{21}$.

ACIDE MÉTAPECTIQUE. $C^8H^5O^7,2HO$.

L'acide métapectique prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Lorsqu'une dissolution de pectine est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, elle devient fortement acide et perd la propriété de former un précipité par l'alcool : elle contient alors de l'acide métapectique. Cette transformation est plus rapide lorsque la pectine est mise en présence de la pectose.

2° Lorsque la pectine est soumise à l'action des acides énergiques, elle se change en acide métapectique : ainsi l'acide chlorhydrique étendu transforme en quelques minutes, sous l'influence de l'ébullition, la pectine en acide métapectique.

3° Lorsque la pectine est traitée par un excès de potasse ou de soude, il se forme un métapectate alcalin. Les acides pectosique et pectique peuvent aussi se changer en métapectates sous l'influence des bases ; mais cette transformation est plus lente que celle de la pectine.

4° L'acide pectique, abandonné dans l'eau pendant deux ou trois mois, se dissout complétement, ou du moins ne laisse pour résidu que la substance albumineuse qu'il retient presque toujours ; il se change, dans ce cas, en acide métapectique. Cette modification peut s'opérer en trente-six

heures, lorsqu'on fait intervenir l'action de la chaleur ou celle des acides étendus.

5° L'acide parapectique en dissolution dans l'eau se change rapidement en acide métapectique.

L'acide métapectique est soluble dans l'eau, incristallisable, et forme avec toutes les bases des sels solubles ; il ne précipite ni l'acétate neutre de plomb, ni les eaux de chaux et de baryte ; ses sels se colorent en jaune sous l'influence d'un excès de base. L'acide métapectique précipite le sous-acétate de plomb.

Les deux acides parapectique et métapectique jouissent de la propriété de décomposer, à l'aide de l'ébullition, le tartrate double de potasse et de cuivre.

Les métapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^8H^5O^7$.

ACIDE PYROPECTIQUE. $C^{14}H^9O^9$.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200° la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les acides parapectique et métapectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique :* cet acide est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les liqueurs alcalines, et forme des sels bruns incristallisables.

En rapprochant la composition de l'acide pyropectique de celle de l'acide métapectique anhydre, on voit que ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par de l'eau et de l'acide carbonique :

$$2C^8H^5O^7 = C^{14}H^9O^9 + HO + 2CO^2.$$



Le tableau suivant représente la composition des corps gélatineux des végétaux :

NOMS DES SUBSTANCES GÉLATINEUSES.	COMPOSITION DES SUBSTANCES gélatineuses.	COMPOSITION DES SELS DE PLOMB.	OXYDE DE PLOMB contenu dans 100 parties DE SEL.
Pectose.	»	»	»
Pectine.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	»	»
Parapectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},7HO,PbO$	10,6
Métapectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},6HO,2PbO$	19,4
Acide pectosique.	$C^{32}H^{20}O^{28},3HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},HO,2PbO$	33,4
Acide pectique.	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},2PbO$	33,8
Acide parapectique.	$C^{24}H^{15}O^{21},2HO$	$C^{24}H^{15}O^{21},2PbO$	40,5
Acide métapectique	$C^8H^5O^7,2HO$	$C^8H^5O^7,2PbO$	67,2

Les résultats analytiques consignés dans ce tableau permettent de tirer plusieurs conséquences importantes.

On voit d'abord que tous les corps gélatineux dérivés de la pectine présentent les propriétés caractéristiques des acides, et que leur acidité augmente progressivement à mesure qu'ils s'éloignent de la pectose : ainsi, le corps qui s'en rapproche le plus, la pectine, est neutre aux réactifs colorés, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb.

Le deuxième est encore neutre, mais précipite l'acétate neutre de plomb, et son sel de plomb ne contient que 10,6 pour 100 d'oxyde.

Le troisième composé commence à réagir sur la teinture de tournesol ; son sel de plomb contient 19,4 pour 100 d'oxyde.

Le quatrième et le cinquième composé sont acides aux réactifs colorés et gélatineux ; leurs sels de plomb contiennent 33,4 et 33,8 pour 100 d'oxyde.

Le sixième terme de la série est soluble, très acide, forme un sel de plomb qui contient 40,5 pour 100 d'oxyde.

Et enfin, le dernier composé, l'acide métapectique, présente l'énergie des acides que l'on rencontre dans les fruits, tels que les acides malique, citrique, tartrique, etc. Son sel de plomb contient 67,2 pour 100 d'oxyde de plomb.

Ainsi, la série des corps gélatineux des végétaux commence par un corps qui est neutre et dont l'équivalent est très élevé : elle finit par un acide énergique dont l'équivalent est faible. Les termes qui composent cette série sont isomériques, ou du moins ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau. Sous ce double rapport, les corps gélatineux peuvent être comparés aux substances amylacées et ligneuses qui sont neutres lorsqu'on les extrait de l'organisation végétale, et qui, en se modifiant sous l'influence de quelques réactifs, et principalement par l'action des ferments, passent par une série d'états isomériques, et finissent par former un acide énergique, l'acide lactique, qui est encore isomérique avec l'amidon.

Nous devons mettre ici en évidence un fait général qui nous paraît d'une grande importance au point de vue de la formation des corps organiques, et que l'on observe d'une manière très nette dans la série des acides gélatineux : c'est que les molécules tendent toujours à se simplifier à mesure qu'elles s'éloignent de l'organisation.

On remarquera, du reste, avec intérêt, l'analogie de propriétés que présentent entre eux les trois corps qui paraissent le plus abondamment répandus dans l'organisation végétale, savoir : l'amidon, la cellulose et la pectose.

Ils peuvent tous trois se modifier par l'action des ferments, donner naissance, en se désagrégeant, à une série de corps isomériques, et produire en dernier lieu des acides énergiques, qui sont l'acide lactique et l'acide métapectique.

Le tableau précédent démontre que les matières gélatineuses dérivent d'une molécule organique représentée par $C^8H^5O^7$, qui, en se doublant ou en se combinant avec les éléments de l'eau, représente la composition de toutes les substances gélatineuses. En mettant dans les formules précédentes un certain nombre d'équivalents d'eau en dehors de la molécule $C^8H^5O^7$, et en séparant ces équivalents d'eau par une virgule, on n'a pas voulu indiquer que l'eau jouât, dans ce cas, le rôle d'eau basique, mais seulement mettre en évidence les relations de composition qui lient les substances gélatineuses des végétaux, et démontrer que ces corps ne diffèrent réellement entre eux que par l'eau.

Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure : on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit sans produire de traces de pectine; tandis que la pectine se forme aussitôt, quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout d'un certain temps, en une gelée incolore.

Ces gelées sont dues en général :

1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase;

2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine;

3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent que le suc de groseille se prend très rapidement en gelée quand on le mélange avec du suc de framboise. Cette production instantanée de gelée est facile à comprendre : en effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : L'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine: une partie de cette pectine reste dans le suc, lui

donne de la viscosité, et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase agissant sur la pectine produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectose est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

Dans la coction d'un fruit, la pectose seule est altérée, tandis que la cellulose n'éprouve aucune modification.

Maturation des fruits.

Les phénomènes chimiques qui peuvent servir à établir la théorie de la maturation des fruits ont été étudiés dans un travail récent, dont nous donnerons ici le résumé. (MM. Decaisne et Fremy.)

1° La quantité d'eau contenue dans le péricarpe d'un fruit est toujours considérable; elle varie de 75 à 90 pour 100. Pour quelques fruits la proportion d'eau reste invariable pendant les différentes phases de la maturation, mais ordinairement on constate d'abord une légère augmentation dans la quantité d'eau contenue dans le péricarpe, et ensuite une diminution sensible.

2° Les fruits de même espèce, analysés aux mêmes époques de l'année, contiennent exactement la même proportion d'eau; des différentes parties du péricarpe d'un même fruit ont présenté également la même quantité d'eau.

3° La proportion de matière solide contenue dans le péricarpe des fruits varie de 10 à 25 pour 100 ; elle est formée de corps solubles qui, unis à l'eau, constituent le suc des fruits et des corps insolubles qui composent les membranes azotées et non azotées des cellules.

4° La quantité des principes solubles augmente toujours avec la maturation, tandis que le poids de la partie insoluble du péricarpe diminue : on peut donc dire que les substances solubles contenues dans le suc d'un fruit se forment aux dépens de la partie insoluble du péricarpe. Les corps qui deviennent ainsi solubles sont l'amidon, la pectose et un principe particulier qui peut se changer en gomme, auquel on a donné le nom de *gommose*.

C'est cette modification de la partie solide du péricarpe qui explique les changements qu'éprouve un fruit dans sa dureté et dans sa transparence à mesure qu'il mûrit, et qu'on exprime d'une manière générale, lorsqu'on dit que le *fruit tourne*.

L'action des acides et de la pectase sur la pectose, qui a été étudiée dans un chapitre précédent, rend compte de la présence de la pectine dans les fruits mûrs.

5° On voit souvent sortir d'un fruit très acide comme la prune un suc neutre qui, en se solidifiant ensuite par l'évaporation, produit à l'extérieur du fruit une substance gommeuse.

Ce phénomène curieux peut être facilement expliqué, et jettera probablement quelque jour sur la sécrétion de gomme qui se présente chez certains arbres, et qui devient alors une véritable maladie lorsqu'elle est abondante.

On trouve dans les fruits qui peuvent ainsi se recouvrir de gomme une substance neutre, transparente, insoluble dans l'eau, qui a été nommée *gommose*, et qui est interposée dans les cellules du péricarpe : sous l'influence des matières azotées, agissant comme ferment, et peut-être par l'action des acides, cette gommose se modifie, se change en gomme qui se transforme ensuite en sucre dans l'intérieur du péricarpe ; c'est l'excès de cette gomme qui vient se solidifier sur la peau du fruit. Ainsi une goutte de gomme qui sort du fruit se trouve toujours en communication, par un conduit particulier, avec un dépôt de gommose placé dans l'intérieur du fruit entre les cellules du péricarpe : il est probable que la matière gommeuse que l'on trouve en si grande quantité dans les tiges du prunier, de l'abricotier, du cerisier, etc., se forme dans les mêmes circonstances.

6° Le sucre qui apparaît dans les fruits mûrs provient évidemment de sources diverses. Lorsqu'on voit d'abord l'amidon se trouver en très grande quantité dans certains fruits verts comme dans la pomme, et disparaître complétement au moment de la maturité, il est impossible de ne pas admettre que c'est ce corps qui, en se modifiant par l'action des acides, produit la glucose des fruits ; d'autres matières neutres, telles que la gommose, la gomme, doivent éprouver la même modification pendant la maturation, et concourir à la formation du sucre des fruits.

Le tannin lui-même, qui existe dans presque tous les fruits verts et que l'on ne retrouve plus dans un fruit mûr, peut se dédoubler par l'action des acides et des ferments, et donner du glucose, comme des expériences directes l'ont démontré dans ces derniers temps.

Mais jusqu'à présent, rien n'autorise à penser que les acides des fruits tels que les acides tartrique, citrique, malique, se transforment en glucose pendant l'acte de la maturation ; dans cette hypothèse il faudrait admettre que les molécules de ces acides, qui sont plus simples que celle de la glucose, deviendraient plus complexes en se transformant en sucre : Or, tout semble démontrer que, dans les phénomènes naturels, les modifications se produisent dans un ordre inverse, et que les molécules, en s'éloignant de l'organisation, se dédoublent au contraire et tendent toujours à se simplifier.

7° La disparition de l'acidité dans les fruits qui mûrissent est évidemment le fait le plus curieux de la maturation du fruit ; on l'explique de différentes manières.

On peut admettre que l'acide du fruit est saturé par les bases minérales qui sont apportées par la séve, ou qu'il est masqué par le sucre et les matières mucilagineuses qui se développent dans le suc du fruit, ou bien encore qu'il disparaît au moment de la maturation en éprouvant une véritable combustion.

Ces différentes théories ont été soumises à l'épreuve d'une série d'expériences, qui ont donné les résultats suivants :

En général, la disparition de l'acidité dans un fruit qui mûrit n'est pas due à la saturation des acides par les bases minérales ; car en analysant le suc des fruits aux différentes phases de leur maturation, on reconnaît que la proportion de base minérale n'augmente pas.

Les acides ne sont pas masqués par le sucre et les matières mucilagineuses qui existent dans le fruit mûr ; car en déterminant comparativement l'acidité des sucs de fruits verts et mûrs, on reconnaît qu'un fruit mûr ne contient jamais autant d'acide libre qu'un fruit encore vert.

Puisque l'acide des fruits n'est ni saturé par les bases, ni masqué par les corps gélatineux et sucrés, il faut donc admettre qu'il disparaît pendant la maturation, et qu'il éprouve une véritable combustion lente ; c'est ce fait qui a été constaté par des expériences directes.

Pendant son développement et sa maturation, un fruit traverse deux périodes qui se distinguent l'une de l'autre par des phénomènes chimiques très tranchés.

Pendant la première période, que nous appellerons *période d'accroissement*, le fruit, qui présente en général une couleur verte, agit sur l'air atmosphérique à la manière des feuilles, il décompose l'acide carbonique sous l'influence solaire : à cette époque son volume augmente rapidement ; il reçoit, par le pédoncule, de l'eau et des substances minérales qui sont indispensables à son développement. Si alors on le détachait de l'arbre, il ne tarderait pas à se flétrir et à présenter tous les phénomènes de la décomposition.

Bientôt le fruit arrive à une seconde époque, que nous nommerons la période de *décomposition successive*. Sa couleur verte est remplacée ordinairement par une coloration jaune, brune ou rouge. Si l'on examine l'action que l'air exerce sur lui, on reconnaît que l'oxygène est transformé rapidement en acide carbonique, et qu'il se produit dans ce fruit des phénomènes de combustion lente.

Dans certaines espèces de fruits les nouvelles réactions qui se produisent alors dans l'intérieur du péricarpe ne peuvent s'effectuer que si le fruit est encore en communication avec l'arbre ; dans d'autres cas, comme pour l'orange, la maturation pourra se compléter au contraire dans un fruit détaché de l'arbre.

On voit alors se produire dans le fruit une série de décompositions ou plutôt de combustions successives, qui font disparaître un à un

les principes immédiats solubles qui existaient dans le suc du fruit vert.

Le tannin se détruit le premier, puis viennent les acides ; c'est ce moment que l'on choisit en général pour manger les fruits : si l'on attendait plus longtemps, le sucre lui-même disparaîtrait, et le fruit deviendrait très fade : c'est ce qui arrive pour une orange et pour une poire que l'on garderait trop longtemps.

Comme tous ces phénomènes sont produits par des ferments qui, pour exercer leur action, doivent être arrivés, par le fait de la végétation, à un certain état de développement, on arrêterait toute maturation en cueillant un fruit trop tôt, c'est-à-dire à une époque où le ferment qui doit opérer les combustions successives n'est pas encore formé.

Le *blossissement* est un phénomène de décomposition, qui a également pour effet de faire disparaître les principes immédiats qui existent dans le fruit : tout le monde sait qu'une nèfle, qui était d'abord très acide et astringente, perd son acide et son tannin, et n'est réellement comestible que lorsqu'elle est blette.

Mais ce qui établit une grande différence entre la maturité et le blossissement d'un fruit, c'est que ce dernier état ne se manifeste que quand la peau du fruit s'étant modifiée, l'air a pu pénétrer dans les cellules du péricarpe, les colorer en jaune et les détruire en partie ; tandis que dans la maturation, l'oxygène ne paraît pas pénétrer dans les cellules du péricarpe.

En résumé, on voit donc que dans la maturation des fruits le péricarpe éprouve trois modifications qu'il est facile de caractériser.

Dans la première période le fruit agit sur l'air à la manière des feuilles, les principes immédiats solubles prennent naissance, et leur proportion augmente à mesure que le fruit se développe : ces corps solubles sont le tannin, les acides, le sucre, la pectine, la gomme, etc.

Dans la seconde période, qui est celle de la maturation proprement dite, le fruit n'agit plus sur l'air atmosphérique comme le fruit vert, il absorbe l'oxygène qu'il transforme en acide carbonique ; les éléments solubles se brûlent successivement : les acides et les matières astringentes sont d'abord détruits, c'est le sucre qui disparaît en dernier lieu.

Dans la troisième période, qui commence par le blossissement et finit par la pourriture, l'air entre dans la cellule ; il colore les substances azotées, les transforme en ferments alcooliques, et détruit la cellule elle-même. Ces phénomènes si curieux de décomposition, dont nous avons essayé de mettre en évidence les différentes phases, ont pour effet final de détruire complétement le péricarpe et de mettre la graine en liberté.

APIINE. $C^{24}H^{14}O^{13}$.

C^{24}	1800,00	54,96
H^{14}	175,00	5,34
O^{13}	1300,00	39,70
	3275,00	100,00

Nous placerons à la suite des matières gélatineuses qu'on extrait des végétaux une substance particulière retirée du persil par M. Braconnot, et que ce chimiste a nommée *apiine*.

L'apiine desséchée est blanche, pulvérulente, inodore, insipide. Elle fond à 180° et se décompose entre 200° et 210°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'apiine, qui a été faite à chaud, se prend en gelée par le refroidissement. Elle perd cette propriété quand on la maintient longtemps en ébullition, et dépose alors des flocons blancs d'apiine hydratée $C^{24}H^{14}O^{13},2HO$.

Le sulfate de protoxyde de fer colore les dissolutions aqueuses d'apiine en rouge de sang. Cette propriété permet de reconnaître l'apiine dans une eau qui n'en contient que de faibles quantités.

L'apiine dissoute dans l'alcool ne précipite pas le chlorure de baryum et l'azotate d'argent. Elle communique une teinte d'un beau jaune aux dissolutions alcooliques d'acétate de plomb.

L'acide azotique détruit rapidement l'apiine.

Si l'on fait chauffer pendant quelque temps de l'apiine avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, une matière floconneuse, blanche, qui contient $C^{24}H^{10}O^{9}$, c'est-à-dire les éléments de l'apiine, moins 4 équivalents d'eau.

Quand on soumet l'apiine à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se forme des acides carbonique, acétique et formique.

Les alcalis dissolvent l'apiine sans l'altérer : en ajoutant un acide dans la liqueur, on précipite l'apiine sous la forme de gelée transparente.

Pour obtenir l'apiine, on fait bouillir de l'eau avec du persil. La liqueur, filtrée sur un linge pendant qu'elle est chaude, dépose en se refroidissant de l'apiine impure, sous la forme d'une gelée transparente et de couleur verte. On lave cette gelée avec de l'eau froide, et après l'avoir desséchée au bain-marie, on la traite successivement par de l'alcool et de l'éther qui enlèvent la petite quantité de chlorophylle par laquelle elle est colorée en vert. (M. Braconnot.)

ALCALIS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES.

On désigne sous le nom de *bases organiques* une classe de composés qui peuvent, comme les oxydes métalliques ou comme l'ammoniaque, se combiner avec les acides pour former de véritables sels.

Pendant longtemps, on a cru qu'on ne pouvait extraire de l'organisation végétale ou animale que des corps neutres ou des acides.

Vers l'année 1803, M. Derosne retira de l'opium une substance cristalline, à laquelle il avait reconnu un caractère alcalin. En 1804, Séguin et Sertuerner découvrirent simultanément dans l'opium un nouveau corps, dont ils constatèrent l'alcalinité, qu'ils attribuèrent à l'ammoniaque ou à la base minérale qui avait été employée dans la préparation.

En 1817, Sertuerner reprit ses expériences sur l'opium, et démontra que ce corps contient une substance véritablement basique dont l'alcalinité n'est pas due aux bases employées pour sa préparation : c'est donc à Sertuerner qu'appartient la découverte des alcalis organiques.

Plusieurs chimistes, parmi lesquels il faut citer en première ligne Pelletier et Caventou, vinrent bientôt enrichir la science de la découverte de plusieurs alcalis organiques. Maintenant le nombre des bases extraites de l'organisation végétale et de l'organisation animale est considérable; on est même parvenu à produire artificiellement un grand nombre de bases organiques.

Les bases organiques verdissent le sirop de violette, comme les bases minérales, saturent les acides les plus énergiques et forment des sels cristallisables qui sont soumis aux lois ordinaires de décomposition des sels. On peut, lorsqu'un alcali organique est insoluble dans l'eau, le précipiter d'un de ses sels par les bases alcalines ou terreuses ; et réciproquement, les alcalis organiques qui ont quelque solubilité dans l'eau séparent de leurs combinaisons salines les oxydes métalliques insolubles. Quand on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

La plupart des alcalis organiques sont solides ; quelques-uns ne s'obtiennent qu'à l'état amorphe ; d'autres cristallisent avec une régularité parfaite. Certaines bases organiques, telles que la conine, la nicotine, sont liquides et volatiles. On connaît un alcali gazeux, la méthyliaque.

Le degré de solubilité des bases organiques dans l'eau est très variable : les alcalis extraits de l'organisation végétale sont fort peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent facilement dans l'alcool et l'éther ; les bases artificielles, au contraire, sont presque toutes extrêmement solubles dans l'eau; il en est même de déliquescentes.

Le chlore et le brôme agissent souvent sur les bases organiques, forment des acides chlorhydrique ou bromhydrique, et produisent de nouvelles bases organiques. (MM. Laurent et Hoffmann.)

L'iode se combine avec les bases organiques, et donne naissance à un iodure d'iodhydrate de la base. (MM. Pelletier, Bouchardat.)

Les bases organiques solides sont inodores et fixes. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se décomposent de deux manières différentes : les unes entrent d'abord en fusion et dégagent ensuite des vapeurs ammoniacales ; les autres perdent de l'eau, de l'hydrogène carboné, et se convertissent en de nouvelles bases organiques.

Les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates des bases organiques sont en général solubles dans l'eau ; les tartrates, les gallates, les oxalates, et surtout les tannates, sont insolubles ou peu solubles. Les chlorhydrates forment ordinairement des sels doubles avec les chlorures de platine et de mercure.

En comparant les alcalis organiques aux bases qui ont été étudiées dans la chimie minérale, on reconnaît qu'ils présentent une analogie incontestable avec l'ammoniaque. Les sels à base d'alcalis organiques offrent, en effet, un rapprochement remarquable avec les sels ammoniacaux ; les bases organiques peuvent, comme l'ammoniaque, former des sels anhydres avec les hydracides, et prennent toujours 1 équivalent d'eau quand elles se combinent avec les oxacides. (M. Regnault.)

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

Presque tous les alcaloïdes naturels sont solides et inodores. On ne connaît jusqu'à présent que deux bases organiques naturelles liquides. Ce sont : la conine et la nicotine.

Les bases organiques naturelles solides sont fixes, excepté la cinchonine, qui se volatilise à une température peu élevée. Elles se dissolvent à peine dans l'eau et sont assez solubles dans l'alcool et l'éther.

La saveur des alcalis organiques naturels est âcre et amère ; leur action sur l'économie est énergique. Employés à petites doses, ils deviennent souvent des médicaments précieux ; mais si on les administre en quantités un peu considérables, ils se comportent comme de véritables poisons.

Les alcalis organiques naturels dévient à gauche la lumière polarisée, à l'exception de la cinchonine, qui seule la dévie à droite. Lorsque ces

bases sont mises en dissolution dans un acide, employé seulement en proportion suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement ; il y a une exception pour la quinine, dont le pouvoir augmente sous l'influence des acides. La narcotine présente relativement à son action sur la lumière polarisée une particularité intéressante : lorsqu'elle est pure, elle dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée ; combinée avec les acides, elle exerce une déviation à droite. (M. Bouchardat.)

Certains alcalis organiques, tels que la cinchonine, la narcotine, la strychnine, la vératrine, sont précipités de leurs dissolutions salines par le bicarbonate de soude, tandis que les sels de quinine, de morphine et de brucine ne sont pas précipités par ce réactif. On peut donc employer le bicarbonate de soude dans l'analyse pour séparer les bases organiques les unes des autres. (M. Opperman.)

Extraction.

La préexistence des alcalis organiques dans les organes des végétaux a longtemps été niée par divers chimistes qui attribuaient leur formation aux réactifs employés pour les extraire ; mais tous les faits sont contraires à cette opinion. Nous nous bornerons à rappeler que M. Dupuy a retiré de l'opium, du sulfate de morphine parfaitement pur, par le seul contact de cet extrait avec l'eau distillée.

Les bases organiques qui préexistent dans les plantes s'y rencontrent rarement à l'état libre ; on les trouve combinées avec les acides chlorhydrique, malique, lactique, acétique, ou avec des acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique, qu'on ne trouve que dans l'opium et dans les quinquinas.

Pour extraire les bases organiques des végétaux, on emploie des procédés différents, selon que la base est insoluble ou soluble dans l'eau, ou bien volatile. Lorsqu'une base est insoluble, ce qui est le cas le plus fréquent, on épuise le végétal qui contient la base par une eau acidulée, et l'on décompose le sel qui s'est formé, par l'ammoniaque, la chaux ou la magnésie.

On sépare l'alcali organique des bases minérales qui ont été employées pour en effectuer la précipitation, en se servant d'éther ou d'alcool, qui dissolvent l'alcali organique et le laissent cristalliser quelquefois dans un état de pureté absolue. Toutefois, pour séparer la base organique des matières étrangères qui la colorent, on la combine ordinairement avec les acides chlorhydrique ou sulfurique, on traite ce sel par le charbon animal et l'on précipite de nouveau la base organique par un alcali. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne alors la base à l'état de pureté.

Pour purifier les alcalis qui sont insolubles ou très peu solubles dans

l'eau, on peut encore les précipiter de leurs dissolutions par un grand excès de potasse ou de soude caustique et porter le mélange à l'ébullition. Les matières colorantes et résineuses qui sont presque toujours unies aux alcalis, avec lesquels elles se comportent comme des acides, se dissolvent dans la potasse ou la soude, et l'alcali organique se décolore quelquefois avec une grande facilité. Ce mode de traitement s'applique à la purification de la codéine et de la narcotine.

Lorsque les bases organiques sont solubles dans l'eau, leur extraction présente beaucoup plus de difficultés. On forme des sels cristallisables qu'on purifie et l'on précipite l'acide qui se trouve uni à la base.

Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec un excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée avec de l'ammoniaque. Pour l'en séparer, on sature le mélange avec de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique et on l'évapore à siccité ; on reprend le dépôt par l'alcool qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de l'alcali organique qu'on peut ainsi obtenir pur par évaporation et cristallisation. Le sel est ensuite mêlé à une dissolution de potasse et à un égal volume d'éther ; il se produit deux couches : celle qui est en dessus est une dissolution éthérée de l'alcali organique. Ce liquide, distillé dans une cornue, laisse dégager l'éther et les dernières traces d'ammoniaque : l'alcali reste dans la cornue et peut être lui-même distillé en dernier lieu pour être obtenu parfaitement pur.

Nous donnons ici les formules des principaux alcalis naturels :

ALCALOÏDES DES BERBÉRIDÉES.

Berbérine.	$C^{42}H^{20}O^{11}Az$.	Kemp.
Oxyacanthine.		Polex.

ALCALOÏDES DES COLCHICACÉES.

Colchicine		Pelletier et Caventou, Geiger et Hesse.
Jervine.	$C^{30}H^{35}Az^{2}O^{3}$.	Simon.
Sabadilline. . . .	$C^{10}H^{14}AzO^{6}$.	Couerbe.
Vératrine.	$C^{34}H^{22}AzO^{6}$.	Meissner.

ALCALOÏDES DES FUMARIACÉES.

Corydaline	$C^{34}H^{21}AzO^{10}$.	Wackenroder.
Fumarine.		Peschier.
Sanguinarine.		Dana, Schiel.

ALCALOÏDES DES OMBELLIFÈRES.

Chœrophylline		Pollstorf.
Cynapine.		
Conine.	$C^{16}AzH^{16}$.	Brandes.

ALCALOÏDES DES PAPAVÉRACÉES.

Codéine	$C^{35}H^{20}AzO^{5}$.	Robiquet.
Morphine	$C^{34}H^{19}AzO^{6}$.	Derosne.
Narcéine	$C^{28}H^{20}AzO^{12}$.	Pelletier.
Narcogénine . . .	$C^{36}H^{19}AzO^{10}$.	Blyth.
Papavérine	$C^{40}H^{21}AzO^{8}$.	Merck.
Narcotine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$.	Derosne.
Porphyroxine		Merck, Riegel.
Pseudomorphine		Pelletier.
Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^{6}$.	Thibouméry.
Chélérythrine		Probst et Polex.
Chélidonine	$C^{40}H^{20}Az^{3}O^{6}$.	Godefroy.
Glaucine		Probst.
Glaucopicrine		Probst.

ALCALOÏDES DES PEGANUM.

Harmaline	$C^{27}H^{14}Az^{2}O^{2}$.	Gœbel.
Harmine	$C^{27}H^{12}Az^{2}O^{2}$.	Fritzsche.
Porphyrharmine		Gœbel.

ALCALOÏDES DES RENONCULACÉES.

Aconitine		Hesse.
Delphine		Brandes, Lassaigne, Feneulle.
Staphisain		Couerbe.

ALCALOÏDES DES RUBIACÉES.

Aricine	$C^{20}H^{12}AzO^{3}$.	Pelletier et Coriol.
Blanquinine		Mill.
Cinchonine . . .	$C^{20}H^{12}AzO$.	Gomès, Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{2}$.	Laurent.
Quinine	$C^{20}H^{12}AzO^{2}$.	Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{4}$.	Laurent.
Pitoxine		Peretti.
Pseudoquinine		Mengarduque.
Paricine		Winckler.
Émétine		Pelletier et Caventou.
Caféine	$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2}$.	Runge.
	$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{3}$.	Payen.

ALCALOÏDES DES SOLANÉES.

Atropine	$C^{34}H^{23}AzO^{6}$.	Mein, Geiger et Hesse.
Belladonine		
Capsicine		Braconnot, Witting.

Daturine		Geiger et Hesse.
Stramonine		Trommsdorff.
Hyoscyamine		Geiger et Hesse.
Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^2$.	Reimann et Posselt.
Solanine	$C^{84}H^{68}AzO^{28}$.	Desfosses.

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES.

Brucine	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$.	Pelletier et Caventou.
Curarine		Boussingault et Roulin.
Strychnine	$C^{44}H^{24}Az^2O^8$.	Pelletier et Caventou.
Igasurine		Desnoix.

ALCALOÏDES DES VIOLACÉES.

Violine	Boullay.

ALCALOÏDES DIVERS.

Apirine, dans le *Cocos lapidea*	Bizio.
Asarine, dans l'*Asarum europæum*	
Azadirine, dans le *Melia azedarach*	Piddington.
Bébéerine, dans l'écorce de bebeeru	Rodie.
Buxine, dans le *Buxus sempervirens*	Fauré.
Carapine, dans le *Carapus guianensis*	Boullay, Petroz et Robinet.
Castine, dans le *Vitex agnus-castus*	Landerer.
Chiococcine, dans le *Chiococca racemosa*	
Convolvuline, dans le *Convolvulus scammonia*	Clamor Marquart.
Crotonine, dans le *Croton tiglium*	Brandes.
Cusparine, dans le *Cusparia febrifuga*	Saladin.
Daphnine, dans le *Daphne gnidium* ou *mezereum*	Vauquelin.
Eupatorine, dans l'*Eupatorium cannabinum*	Righini.
Euphorbine, dans l'euphorbe	Buchner et Herberger.
Hédérine	
Jamaïcine, dans le *Geoffræa surinamensis*	Huttenschmidt.
Ménispermine, dans le *Menispermum cocculus*, $C^{18}H^{12}AzO^2$	Pelletier et Coriol.
Paraménispermine, dans le *Menispermum cocculus*, $C^{18}H^{12}AzO^2$	Pelletier et Coriol.
Pélosine, dans le *Cissampelos pareira*	Wiggers.
Péreirine, dans l'écorce de *Pereira*	Goos.
Picrotoxine	
Pipérine, dans le *Piper nigrum*, $C^{34}H^{19}AzO^6$	Œrstedt.
Sépéerine, dans l'écorce de bebeeru	
Surinamine, dans le *Geoffræa surinamensis*	Huttenschmidt.
Théobromine, dans le *Theobroma cacao*	Woskresensky.

On voit, par ce tableau, que les bases organiques naturelles sont azotées.

La présence constante de l'azote dans les bases organiques naturelles avait fait penser que chaque équivalent de base organique contenait la même proportion d'azote ; mais M. Regnault a démontré que cette hypothèse ne pouvait être admise, et qu'elle reposait sur un mode de détermination d'équivalents qui était inexact.

En consultant, en effet, le tableau précédent, on trouve dans les formules qui représentent les alcalis organiques naturels, un, deux, et même trois équivalents d'azote.

L'azote des alcalis organiques paraît provenir de l'action de l'ammoniaque sur certains principes immédiats sécrétés par les végétaux (M. Robiquet). L'expérience qui donne le plus de poids à cette opinion est celle de la formation d'un alcali par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'essence de moutarde. Mais, en réalité, on ignore la constitution des bases végétales, et les hypothèses qui ont été faites sur leur arrangement moléculaire sont toutes également incertaines.

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

La classe des alcalis artificiels est aujourd'hui très nombreuse.

La plupart des corps qui appartiennent à ce groupe sont volatils et ne renferment pas d'oxygène ; quelques-uns se rapprochent, par leurs propriétés, de la conicine et de la nicotine ; d'autres présentent avec l'ammoniaque une analogie remarquable.

Mode de production.

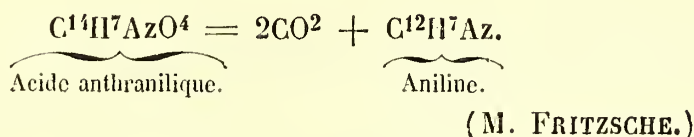
M. Wœhler prouva le premier que l'acide cyanique, en s'unissant à l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur, forme une substance azotée, l'urée. Cette belle expérience a permis non-seulement de reproduire un corps qui existe dans l'organisation animale, mais elle a démontré, en outre, que les chimistes peuvent obtenir des bases organiques artificielles, car l'urée se combine avec les acides et doit être considérée comme un véritable alcali organique.

Plus tard, M. Liebig fit connaître trois bases organiques artificielles. L'une, la mélamine, provient de la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque; les deux autres, l'ammélanine et l'ammélide, résultent de la décomposition de la mélamine par les acides concentrés.

Depuis les expériences de MM. Wœhler et Liebig, on a découvert un grand nombre de procédés pour préparer artificiellement les bases organiques. Nous examinerons les plus importantes.

L'aniline $C^{12}H^7Az$, une des premières bases artificielles volatiles que

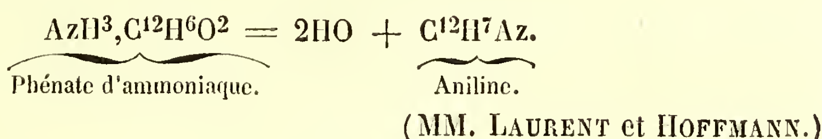
l'on ait produites, a été obtenue en distillant l'acide anthranilique qui se forme par l'action de la potasse sur l'indigo :



$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

(M. FRITZSCHE.)

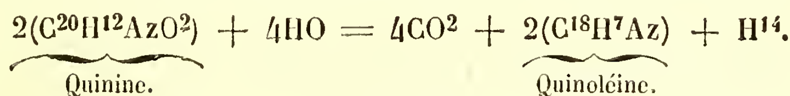
La même base prend encore naissance : 1° dans la distillation de la houille ; 2° lorsqu'on expose à la température de 200°, dans un tube de verre scellé à la lampe, du phénate d'ammoniaque :



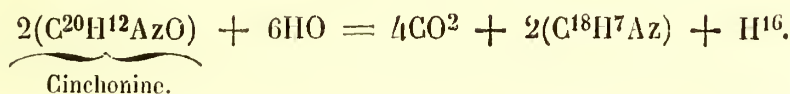
$$\underbrace{AzH^3,C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

(MM. LAURENT et HOFFMANN.)

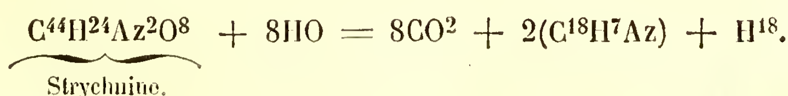
Certaines bases organiques, telles que la quinine, la cinchonine, la strychnine, distillées sur de la potasse, perdent de l'eau, de l'acide carbonique, et se convertissent en une base nouvelle, la quinoléine :



$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO^2)}_{\text{Quinine.}} + 4HO = 4CO^2 + \underbrace{2(C^{18}H^7Az)}_{\text{Quinoléine.}} + H^{14}.$$



$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO)}_{\text{Cinchonine.}} + 6HO = 4CO^2 + 2(C^{18}H^7Az) + H^{16}.$$



$$\underbrace{C^{44}H^{24}Az^2O^8}_{\text{Strychnine.}} + 8HO = 8CO^2 + 2(C^{18}H^7Az) + H^{18}.$$

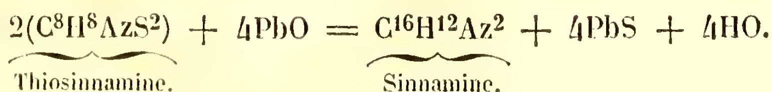
(M. GERHARDT.)

Plusieurs corps contenant à la fois de l'azote et du soufre peuvent, quand on les traite par des agents de désulfuration, tels que les oxydes de plomb ou de mercure, abandonner tout leur soufre, qui se porte sur le métal. Il se forme alors des produits doués de propriétés alcalines très prononcées. Ainsi, en faisant agir de l'oxyde de plomb récemment précipité sur l'essence de moutarde noire, on obtient une base nouvelle, la sinapoline :



$$\underbrace{2(C^8H^5AzH^2)}_{\text{Essence de moutarde.}} + 6PbO = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Sinapoline.}} + 4PbS + 2(PbO,CO^2).$$

Dans les mêmes conditions, la thiosinnamine donne la sinnamine :



$$\underbrace{2(C^8H^8AzS^2)}_{\text{Thiosinnamine.}} + 4PbO = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2}_{\text{Sinnamine.}} + 4PbS + 4HO.$$

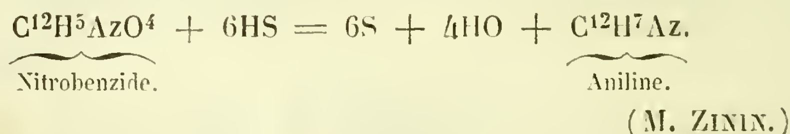
L'aniline, la cumine et diverses autres bases jouissent de la propriété curieuse de s'unir directement au cyanogène, en conservant leurs pro-

priétés basiques : les nouvelles bases qui résultent de cette combinaison cristallisent avec facilité ; elles forment des sels parfaitement définis, et leur équivalent est égal à celui de la base dont elles dérivent, augmenté de celui du cyanogène qui a été absorbé.

Ainsi, par exemple, l'aniline $C^{12}H^7Az$ donne la cyaniline $CyC^{12}H^7Az$; la cumine $C^{18}H^{13}Az$, la cyanocumine $CyC^{18}H^{13}Az$. (M. Hoffmann.)

Lorsqu'on fait agir de l'acide azotique fumant sur certaines substances organiques, une portion de leur hydrogène est brûlée par l'oxygène de l'acide azotique, et le composé AzO^4 se fixe à la place de l'hydrogène enlevé. Ces réactions se produisent avec un grand nombre de corps organiques neutres, acides ou basiques. Si l'on traite par l'acide sulfhydrique, ou mieux par du sulfhydrate d'ammoniaque les produits nitrés dérivés des substances neutres, particulièrement des carbures d'hydrogène, du soufre se dépose, de l'eau se forme aux dépens de l'hydrogène d'une portion de l'acide sulfhydrique et de l'oxygène de la matière organique, tandis que de l'hydrogène se fixe dans le nouveau composé, qui jouit alors de propriétés basiques. L'azote, combiné d'abord à l'état d'acide hypo-azotique, se trouve probablement, dans le second cas, à l'état d'amidogène AzH^2, d'ammoniaque AzH^3 ou d'ammonium AzH^4, ce qui explique l'alcalinité du nouveau produit.

Comme exemple de la formation d'une base organique par cette méthode, nous citerons l'action de l'acide sulfhydrique sur le nitrobenzide, qui produit de l'aniline :

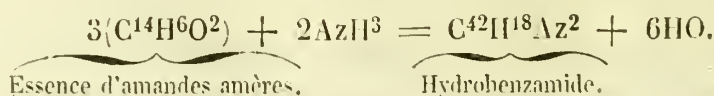


$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzide.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

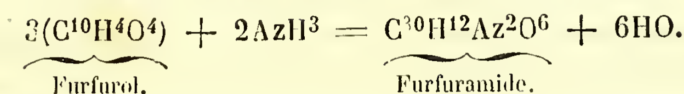
(M. Zinin.)

Les alcaloïdes obtenus dans ces circonstances présentent beaucoup d'analogie avec l'ammoniaque, dont ils offrent les réactions les plus caractéristiques. Si le parallélisme ne se soutient pas dans toutes les occasions, cela tient sans doute à la nature complexe des nouvelles bases, et par suite à la mobilité des éléments qui tendent à se grouper sous des formes plus simples.

Quand on soumet à l'action de l'ammoniaque certaines huiles volatiles dont l'essence d'amandes amères peut être considérée comme le type, il se forme des composés qu'on désigne sous le nom générique d'*hydramides*, et qui résultent de la combustion de l'hydrogène de l'ammoniaque par la totalité ou seulement une partie de l'oxygène de la matière organique ; l'azote de l'ammoniaque se fixe en entier dans la nouvelle combinaison :



$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$



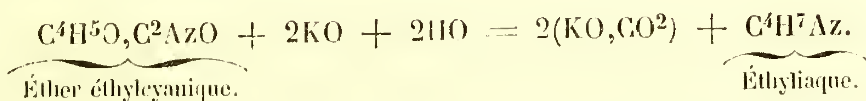
$$\underbrace{3(C^{10}H^4O^4)}_{\text{Furfurol.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{30}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Furfuramide.}} + 6HO.$$

Les hydramides, traitées par une dissolution aqueuse de potasse, subissent une modification isomérique remarquable, et se transforment en alcalis organiques.

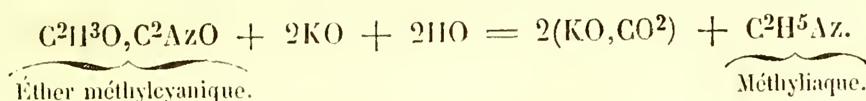
C'est en faisant agir ainsi pendant un temps plus ou moins long, à la température de l'ébullition, sur l'hydrobenzamide et la furfuramide, une dissolution aqueuse de potasse moyennement concentrée, qu'on a pu préparer la benzoline et la furfurine. (M. Fournes.)

Nous avons ici une preuve frappante de l'influence que peut exercer, sur les propriétés d'un composé, l'arrangement moléculaire des corps qui le constituent.

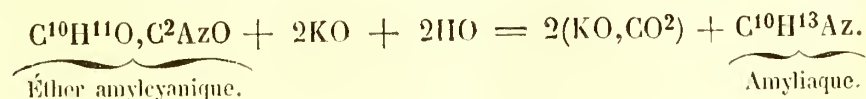
Au lieu de produire une simple modification isomérique, comme dans le cas de la furfurine, la potasse peut déterminer une désagrégation de la substance : tel est le cas des bases volatiles obtenues en décomposant par la potasse les éthers cyanique ou cyanurique des alcools éthylique, méthylique, amylique :



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther éthylcyanique.}} + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthyliaque.}}$$



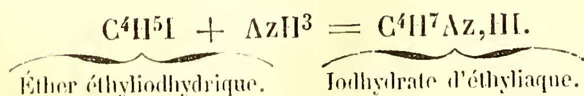
$$\underbrace{C^2H^3O,C^2AzO}_{\text{Éther méthylcyanique.}} + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^2H^5Az.}_{\text{Méthyliaque.}}$$



$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2AzO}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{10}H^{13}Az.}_{\text{Amyliaque.}}$$

(M. Wurtz.)

On a reproduit dernièrement les mêmes bases en faisant agir, à la température de 100°, dans des tubes de verre fermés à la lampe, une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur les éthers bromhydrique ou iodhydrique des alcools éthylique, méthylique et amylique. Par l'action suffisamment prolongée de la chaleur, il se forme un bromhydrate ou un iodhydrate de la base correspondante à l'éther employé, et il suffit de chauffer ce sel avec un alcali, pour mettre en liberté la nouvelle base organique. Dans tous les cas, la réaction principale est la même et s'explique aisément :



$$\underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther éthyliodhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^7Az,HI.}_{\text{Iodhydrate d'éthyliaque.}}$$

(M. Hoffmann.)

Ce n'est pas le seul mode de décomposition que subissent les éthers méthyliodhydrique, éthylbromhydrique, amylbromhydrique, etc., sous l'influence de l'ammoniaque. Cet alcali peut aussi agir sur deux, trois et

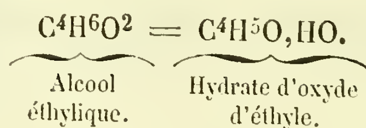
même quatre molécules d'éther, de manière à donner naissance à autant de bases nouvelles très énergiques, et présentant la plus grande analogie avec l'ammoniaque.

En substituant l'aniline à l'ammoniaque, on obtient une série nombreuse de bases volatiles analogues aux précédentes. (M. Hoffmann.)

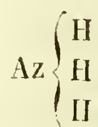
Pour comprendre facilement la constitution des bases organiques dont nous venons de parler, il faut admettre d'abord l'existence de carbures d'hydrogène hypothétiques, appelés radicaux alcooliques, qui sont représentés par les formules suivantes :

Éthyle	C^4H^5.
Méthyle	C^2H^3.
Amyle	$C^{10}H^{11}$.
Butyrile	C^6H^7.
Valyle	C^8H^9.
Phényle	$C^{42}H^{11}$.
Cétyle	$C^{32}H^{33}$.
Capryle.	$C^{16}H^{17}$.

Ces carbures d'hydrogène sont nommés radicaux alcooliques, parce qu'un alcool peut toujours être considéré comme le produit de la combinaison de 1 équivalent d'eau avec l'oxyde d'un de ces radicaux : c'est ce qu'exprime la formule suivante :



On sait aujourd'hui que les 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque



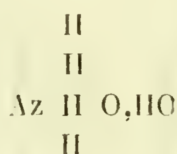
peuvent être remplacés successivement par des radicaux alcooliques pour former des séries très nombreuses de bases organiques, dont nous indiquerons ici quelques termes :

Az H, H, C^4H^5 Éthyliaque.	Az H, H, C^2H^3 Méthyliaque.	Az H, H, $C^{10}H^{11}$ Amyliaque.	Az H, H, $C^{12}H^5$ Phényliaque (aniline).	»	Az H, H, C^8H^9 Butyriaque.	Az H, H, $C^{16}H^{17}$ Capryliaque.
Az H, C^4H^5, C^4H^5 Biéthyliaque.	Az H, C^2H^3, C^2H^3 Biméthyliaque.	Az H, $C^{10}H^{11}$, $C^{10}H^{11}$ Biamyliaque.	»	»	»	»
Az C^4H^5, C^4H^5, C^4H^5 Triéthyliaque.	Az C^2H^3, C^2H^3, C^2H^3 Triméthyliaque.	Az $C^{10}H^{11}$, $C^{10}H^{11}$, $C^{10}H^{11}$ Triamyliaque.	»	Az $C^{32}H^{33}$, $C^{32}H^{33}$, $C^{32}H^{33}$ Tricétyliaque.	»	»
Az H, C^4H^5, $C^{12}H^5$ Éthylphényliaque (éthylaniline).	Az H, C^2H^3, $C^{12}H^5$ Méthylphényliaque (méthylaniline).	Az H, $C^{10}H^{11}$, $C^{12}H^5$ Amylphényliaque (amylaniline).	»	Az H, $C^{32}H^{33}$, $C^{12}H^{11}$ Cétylphényliaque (cétylaniline). Etc.	»	»
Az C^4H^5, C^4H^5, $C^{12}H^5$ Biéthylphényliaque (biéthylaniline).	»	Az $C^{10}H^{11}$, $C^{10}H^{11}$, $C^{12}H^5$ Biamylphényliaque (biamylaniline). Etc.	»	»	»	»
Az C^4H^5, $C^{10}H^{11}$, $C^{12}H^5$ Éthylamylphényliaque (éthylamylaniline). Etc.	Az C^2H^5, C^4H^5, $C^{12}H^5$ Méthyléthylphényliaque (méthyléthylaniline). Etc.	»	»	»	»	»

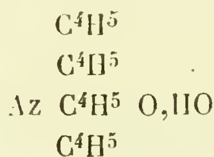
Ces différentes bases peuvent en engendrer d'autres dans lesquelles l'hydrogène des radicaux alcooliques est remplacé par le chlore, le brôme, l'iode, l'acide hypo-azotique ; on voit donc que le nombre des bases artificielles est aujourd'hui très considérable.

Toutes les bases précédentes qui dérivent de l'ammoniaque sont volatiles. Nous allons maintenant parler d'une série de bases fixes, qui présentent une telle analogie avec les alcalis naturels, qu'on peut espérer que dans un avenir prochain les chimistes, qui ont déjà reproduit plusieurs principes immédiats des végétaux, pourront également former les bases organiques naturelles.

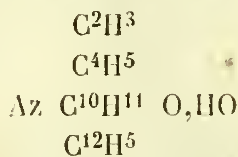
Ces alcalis non volatils dérivent de l'oxyde d'ammonium, dont on peut écrire la formule de la manière suivante :



Les 4 équivalents d'hydrogène de l'ammonium peuvent être remplacés successivement par des équivalents du même radical, et donner, par exemple, la base suivante :



qui sera l'*oxyde de tétréthylammonium*. Les équivalents peuvent aussi être remplacés par des radicaux alcooliques différents : c'est ainsi qu'est formée la base suivante :



à laquelle il faut donner le nom d'*oxyde de méthyl-éthyl-amylphénylammonium*. On arrive, par ces substitutions, à des molécules très complexes, mais qui peuvent toujours être comparées facilement à la molécule primitive, qui est tantôt l'ammoniaque, tantôt l'oxyde d'ammonium.

On a découvert, dans ces derniers temps, des corps organiques contenant dans leurs molécules des métaux, tels que le bismuth, l'antimoine, le zinc, l'étain, le mercure, etc., et qui produisent, en s'oxydant, de nouvelles bases organiques.

Ces nouveaux corps, à la tête desquels il faut placer le cacodyle $As2(C^2H^3)$, résultent de la combinaison d'un corps simple avec des radicaux alcooliques. Le tableau suivant représente la constitution générale de ces corps intéressants :

$Ph(C^2H^3)^n$	$(Zn)^n (C^4H^5)^n$
$Ph(C^4H^5)^n$	$(Zn)^n (C^2H^3)^n$
$(Bi)^n (C^2H^3)^n$	$(Sn)^n (C^2H^3)^n$
$(Bi)^n (C^4H^5)^n$	$(Sn)^n (C^4H^5)^n$
$(Sb)^n (C^2H^3)^n$	
$(Sb)^n (C^4H^5)^n$	Etc., etc.

On obtient ces composés par différentes méthodes, mais surtout en traitant l'iodure d'éthyle ou de méthyle par un alliage de potassium et du métal que l'on veut faire entrer dans la molécule organique. Il se forme alors un iodure du radical composé qui se prête ensuite facilement à la préparation de tous les autres dérivés.

Ces radicaux, qui ont été souvent isolés, et que l'on peut comparer sous tous les rapports au cyanogène, soumis à des influences oxydantes, donnent naissance à des bases qui présentent une grande analogie avec les bases organiques naturelles.

Nous donnons ici la liste des principaux alcaloïdes artificiels :

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Aposépédine (leucine)	$C^{12}H^{13}AzO^4$.	Braconnot.
Cantharidine	$C^{10}H^6O^4$.	Robiquet.
	$C^6H^7AzO^6$.	Liebig.
Créatinine.	$C^8H^7Az^3O^2$.	Liebig.
Cystine	$C^6H^6AzS^2O^4$.	
Glycocolle.	$C^4H^5AzO^4$.	Braconnot.
Guanine.	$C^{10}H^5Az^5O^2$.	Unger.
Sarcosine	$C^6H^7AzO^4$.	Liebig.
Urée	$C^2H^4Az^2O^2$.	
Xanthine	$C^{10}H^4Az^2O^2$.	

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

Action du bi-oxyde de mercure sur la thiosinnamine. $C^8H^8Az^2S^2$.

Sinnamine. . . . . $C^8H^6Az^2$. Robiquet et Bussi, Will.

Action de l'oxyde de plomb et de l'eau de baryte sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Sinapoline. . . . . $C^{14}H^{12}Az^2O^2$. Simon, Will.

Action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Thiosinnamine. . . $C^8H^8Az^2S^2$. Dumas et Pelouze, Will.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR LES HYDROCARBURES NITROGÉNÉS.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine. $C^{12}H^{5}AzO^{4}$.

Benzidame (aniline). . . $C^{12}H^{7}Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine. $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}$.

Nitraniline . . . . $C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4}$. Hoffmann et Muspratt.

Action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine. $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}$.

Semibenzidame . . . . . $C^{6}H^{4}Az^{2}$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrocumène. $C^{18}H^{11}AzO^{4}$.

Cumine. . . . . $C^{18}H^{13}Az$. Cahours, Nicholson.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrocumène. $C^{18}H^{10}(AzO^{4})^{2}$.

Nitrocumine . . . . . . $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{4}$. Cahours.

Action du cyanogène sur la cumine.

Cyanocumine. . . . . . $CyC^{18}H^{13}Az$. Hoffmann.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitronaphtaline. $C^{20}H^{7}AzO^{4}$.

Naphtalidame. . . . . . $C^{20}H^{9}Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitronaphtaline. $C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$.

Seminaphtalidame. . . . $C^{10}H^{5}Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitronicène monochloré. $C^{10}H^{5}Cl(AzO^{4})$.

Nicine chlorée . . . . . $C^{10}H^{6}ClAz$. Saint-Evre.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le paranicène nitrogéné. $C^{20}H^{12}AzO^{4}$.

Paranicine. . . . . $C^{20}H^{13}Az$. Saint-Evre.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrotoluène. $C^{14}H^{7}AzO^{4}$.

Toluidine. . . . . $C^{14}H^{9}Az$. Hoffmann et Muspratt.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrotoluène. $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}$.

Toluidine nitrée . . . . . $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4}$. Cahours.

Action du cyanogène sur la toluidine.

Cyanotoluidine. . . . . . $CyC^{14}H^{9}Az$. Hoffmann.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ANISOL.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol mononitré. $C^{14}H^7O^2(AzO^4)$.

Anisidine. . . . . . $C^{14}H^9AzO^2$. Cahours.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol binitré. $C^{14}H^6O^2(AzO^4)^2$.

Anisidine nitrée . . $C^{14}H^8Az^2O$. Cahours.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzone binitrée.

Flavine. . . . . . . $C^{26}H^{12}Az^2O^2$. Laurent et Chancel.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzamide.

Carbanilamide . . . $C^{14}H^8Az^2O^2$. Chancel.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Thialdine. . . . . . $C^{12}H^{13}AzS^4$. Liebig et Wœhler.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le butyral ammoniacal.

Thiobutyraldine . . . . Guckelberger.

Action du sulfure de carbone sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Carbothialdine . . . $C^5H^5AzS^2$. Redtenbacher et Liebig.

Action de l'acide sélénhydrique sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Sélénaldine. . . . . $C^{12}H^{13}AzSe^4$. Liebig et Wœhler.

ALCALOÏDE PRODUIT PAR LA DISTILLATION DE L'ACÉTATE DE POTASSE ET DE L'ACIDE ARSÉNIEUX.

Alcarsine. . . . . . C^4H^6AsO. Bunsen.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES ANIMALES.

Pétinine . . . . . . $C^8H^{11}Az$. Anderson.
Picoline . . . . . . $C^{12}H^7Az$. Anderson.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

Kyanol (aniline) . . $C^{12}H^7Az$. Hoffmann.
Leukol (quinoléine). $C^{18}H^7Az$. Hoffmann.
Pyrrol. . . . . Runge.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DU SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque par la chaleur.

Mélamine. . . . . . $C^6H^6Az^6$. Gerhardt, Liebig.

Décomposition de la mélamine par les acides concentrés. $C^6H^6Az^6$ = *Mélamine.*

Amméline . . . . . $C^6H^5Az^5O^2$. Liebig, Gerhardt.

ALCALOÏDES PROVENANT DE L'ACTION DE LA POTASSE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Action de la potasse sur l'indigo. ($C^{16}H^5AzO^2$).

Aniline. . . . . . . $C^{12}H^7Az$. Fritzsche.

Action de la potasse sur la chlorisatine. $C^{16}H^5ClAzO^4$.

Chloraniline . . . . $C^{12}H^6ClAz$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bichlorisatine. $C^{16}H^4ClAzO^4$.

Bichloraniline . . . $C^{12}H^5Cl^2Az$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bromisatine. $C^{14}H^5BrAzO^4$.

Bromaniline . . . . $C^{12}H^6BrAz$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bibromisatine. $C^{14}H^4Br^2AzO^4$.

Bibromaniline . . . $C^{12}H^5Br^2Az$. Hoffmann.

Action de l'iodure de cyanogène sur l'aniline.

Iodaniline . . . . . $C^{12}H^6IAz$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur l'aniline.

Mélaniline. . . . . $C^{26}H^{13}Az$. Hoffmann.

Action du chlore sur la mélaniline.

Bichloromélaniline . $C^{26}H^{11}Cl^2Az^3$. Hoffmann.

Action du brôme sur la mélaniline.

Bibromomélaniline. $C^{26}H^{11}Br^2Az^3$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur l'iodaniline.

Bi-iodomélaniline . $C^{26}H^{11}I^2Az^3$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur la nitraniline.

Binitromélaniline. . $C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$. Hoffmann.

Action du cyanogène sur la mélaniline.

Bicyanomélaniline . $Cy^2C^{26}H^{13}Az^3$. Hoffmann.

Action du cyanogène sur l'aniline.

Cyaniline. . . . . . $CyC^{12}H^7Az$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la furfuramide.

Furfurine. . . . . . $C^{30}H^{12}Az^2O^6$. Fownes, Cahours.

Action de la potasse sur l'hydrobenzamide. $C^{42}H^{18}Az^2$.

Amarine. . . . . $C^{42}H^{18}Az^2$. Laurent, Fownes.

Action de la potasse sur la quinine la cinchonine et la strychnine.

Quinoléine. . . . . . . $C^{18}H^7Az$. Gerhardt.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'alcool. C^2AzO,C^4H^5O.

Éthyliaque . . . . C^4H^7Az. Wurtz.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'esprit de bois. C^2AzO,C^2H^3O.

Méthyliaque . . . . . . C^2H^5Az. Wurtz.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'huile de pomme de terre. $C^2AzO,C^{10}H^{11}O$.

Amyliaque . . . . . . $C^{10}H^{13}Az$. Wurtz.

Action du potassium sur l'éther cyanhydrique. $C^4H^5C^2Az$.

Cyanéthine. . . . . . . $C^{18}H^{15}Az^3$. Frankland et Kolbe.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'alcool butyrique.

Butyriaque. . . . . . . C^8H^9,H,H,Az. Wurtz.

Action de la potasse sur la sinapine.

Sinkaline. . . . . $C^{10}H^{13}AzO^2$. Babo et Hirschbrunn.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES ÉTHERS ÉTHYLIODHYDRIQUE, MÉTHYLIODHYDRIQUE, AMYLIODHYDRIQUE, CÉTHYLIODHYDRIQUE, CAPRYLIODHYDRIQUE.

Action de l'ammoniaque sur l'éther éthyliodhydrique. C^4H^5I.

Éthyliaque. . . . . . . C^4H^5,H,H,Az. Hoffmann.

Action de l'ammoniaque sur l'éther méthyliodhydrique. C^2H^3I.

Méthyliaque. . . . . . C^2H^3,H,H,Az. Hoffmann.

Action de l'ammoniaque sur l'éther amyliodhydrique. $C^{10}H^{11}I$.

Amyliaque. . . . . . . $C^{10}H^{11},H,H,Az$. Hoffmann.

Action de l'ammoniaque sur l'éther cétyliodhydrique. $C^{32}H^{33}I$.

Tricéthyliaque. $C^{32}H^{33},C^{32}H^{33},C^{32}H^{33},Az$. Fridau.

Action de l'ammoniaque sur l'éther capryliodhydrique. $C^{16}H^{17}I$.

Capryliaque . . . . . $C^{16}H^{17},H,H,Az$. Cahours.

ALCALOÏDE OBTENU PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. $C^{14}H^{6}O^{2}$.

Lophine . . . . $C^{16}H^{16}Az^{2}$. Laurent.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DES ÉTHERS ÉTHYLIODHYDRIQUE, MÉTHYLIODHYDRIQUE, AMYLIODHYDRIQUE SUR LES BASES ORGANIQUES NATURELLES.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la morphine. $C^{34}H^{19}AzO^{6}$.

Éthylmorphine . . . $C^{34}H^{18},C^{4}H^{5},AzO^{6}$. How.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la morphine.

Méthylmorphine . . $C^{34}H^{18},C^{2}H^{3},AzO^{6}$. How.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la codéine. $C^{35}H^{20}AzO^{5}$.

Éthylcodéine . . . . $C^{35}H^{19},C^{4}H^{5},AzO$. How.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la quinine. $C^{20}H^{12}AzO^{2}$.

Éthylquinine . . . . $C^{20}H^{11},C^{4}H^{5},AzO^{2}$. Strecker.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la quinine.

Méthylquinine . . . $C^{20}H^{11},C^{2}H^{3},AzO^{2}$. Strecker.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la cinchonine. $C^{12}H^{20}AzO$.

Méthylcinchonine. . $C^{12}H^{19},C^{2}H^{3},AzO$. Stahlschmidt.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la conine. $C^{16}H^{16}Az$.

Éthylconine. . . . . $C^{16}H^{15},C^{4}H^{5},Az$. Kékulé et Planta.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la méthylconine. $C^{16}H^{14},C^{2}H^{3},Az$.

Oxyde de méthyléthylconylammonium. $C^{16}H^{14},C^{2}H^{3},C^{4}H^{5},AzO,HO$.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la nicotine. $C^{20}H^{14}Az^{2}$.

Éthylnicotine . . . . $C^{10}H^{7},C^{4}H^{5},Az$. Kékulé et Planta.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la nicotine.

Méthylnicotine . . . $C^{10}H^{7},C^{2}H^{3},Az$. Stahlschmidt.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la nicotine.

Amylnicotine . . . . $C^{10}H^{7},C^{10}H^{11},Az$. Stahlschmidt.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DES ÉTHERS ÉTHYLIODHYDRIQUE, MÉTHYLIODHYDRIQUE, AMYLIODHYDRIQUE, CÉTHYLIODHYDRIQUE, CYANIQUE ET MÉTHYLCYANIQUE SUR LES BASES ORGANIQUES ARTIFICIELLES.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'éthylconine. $C^{16}H^{15},C^{4}H^{5},Az.$

Oxyde de biéthylconylammonium. $C^{16}H^{15},C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},AzO,HO.$ Kékulé et Planta.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'aniline. $C^{12}H^{7}Az.$

Éthylaniline. . . . . $C^{12}H^{5},C^{4}H^{5},H,Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'éthylaniline.

Biéthylaniline . . . . $C^{12}H^{5},C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur l'éthylaniline.

Méthyléthylaniline. . . . . $C^{12}H^{5},C^{4}H^{5},C^{2}H^{3},Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'éthylaniline.

Amyléthylaniline . . . . . $C^{12}H^{5},C^{10}H^{11},C^{4}H^{5},Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la biéthylaniline.

Oxyde de phénylotriéthylammonium . . . . $C^{12}H^{5},C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},AzO.$

Action de l'éther méthyliodhydrique sur l'éthylaniline.

Méthylaniline. . . . . $C^{12}H^{5},C^{2}H^{3},H,Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la méthylaniline.

Biméthylaniline. . . . . . . $C^{12}H^{5},C^{2}H^{3},C^{2}H^{3},Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la méthylaniline.

Amylméthylaniline . . . . . $C^{12}H^{5},C^{2}H^{3},C^{10}H^{11}Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'amylméthylaniline.

Oxyde de méthyléthylamylophénylammonium. $C^{12}H^{5},C^{10}H^{11},C^{4}H^{5},C^{2}H^{3},AzO,HO.$

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'aniline.

Amylaniline . . . . $C^{12}H^{5},C^{10}H^{11},H,Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'amylaniline.

Biamylaniline. . . . . . . $C^{12}H^{5},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},Az.$ Hoffmann.

Action de l'éther céthyliodhydrique sur l'aniline.

Cétylaniline. . . . . $C^{12}H^{5},C^{32}H^{33},H,Az.$ Fridau.

Action de l'éther céthyliodhydrique sur la céthylaniline.

Bicéthylaniline. . . . . . . $C^{12}H^{5},C^{32}H^{33},C^{32}H^{33}Az.$ Fridau.

Action de l'éther iodhydrique sur la chloraniline. $C^{12}H^6ClAz$.

Éthylchloraniline. . . . . . . $C^{12}H^4Cl,C^4H^5,H,Az$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'éthylchloraniline.

Biéthylchloraniline. . . . . $C^{12}H^4Cl,C^4H^5,C^4H^5Az$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la bromaniline. $C^{12}H^6BrAz$.

Éthylbromaniline. . . . . . . $C^{12}H^4Cl,C^4H^5,H,Az$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la nitraniline. $C^{12}H^6AzO^4Az$.

Éthylnitraniline. . . . . . $C^{12}H^4,AzO^4,C^4H^5,H,Az$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la pipéridine. $C^{10}H^{11}Az$.

Ethylpipéridine . . . . $C^{10}H^{10},C^4H^5,Az$. Cahours.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'éthylpipéridine.

Oxyde de diéthylpipérylammonium. $C^{10}H^{10},C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$. Cahours.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la pipéridine.

Méthylpipéridine . . . . $C^{10}H^{10},C^2H^3,Az$. Cahours.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la méthylpipéridine.

Oxyde de diméthylpipérylammonium. $C^{10}H^{10},C^2H^3,C^2H^3,AzO,HO$. Cahours.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la pipéridine.

Amylpipéridine . . . . $C^{10}H^{10},C^{10}H^{11},Az$. Cahours.

Action du chlorure de cyanogène sur la pipéridine.

Pipérylurée. . . . . $C^{12}H^2Az^2O^{12}$. Cahours.

Action de l'éther cyanique de l'alcool sur la pipéridine.

Éthylpipérylurée . . . . $C^{12}H^{11},C^4H^5,Az^2O^2$. Cahours.

Action de l'éther méthylcyanique sur la pipéridine.

Méthylpipérylurée. . . . . . . $C^{12}H^{11},C^2H^3,Az^2O^2$. Cahours.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur l'éthyliaque.

Biéthyliaque . . . . C^4H^5,C^4H^5,H,Az. Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la biéthyliaque.

Biéthylamyliaque. . . . . . $C^{10}H^{11},C^4H^5,C^4H^5,Az$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la biéthylamyliaque.

Oxyde de triéthylamylammonium. $C^{10}H^{11},C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$. Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la biéthylamyliaque.

Oxyde de biéthylométhylamylammonium. $C^{10}H^{11},C^2H^3,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$. Hoffm.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la biéthyliaque.

Triéthyliaque . . . . C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,Az. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la triéthyliaque.

Oxyde de tétréthylammonium. $C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5AzO,HO$. Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la triéthyliaque.

Oxyde de triéthylométhylammonium. $C^2H^3,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$. Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la méthyliaque.

Biméthyliaque . . . . C^2H^3,C^2H^3,H,Az. Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la biméthyliaque.

Triméthyliaque . . . . C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,Az. Hoffmann.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la triméthyliaque.

Oxyde de tétraméthylammonium. $C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,AzO,HO$. Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'amyliaque.

Biamyliaque. . . . . $C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},H,Az$. Hoffmann

Action de l'éther amyliodhydrique sur la biamyliaque.

Triamyliaque. . . . . . . $C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11}Az$. Hoffmann.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la triamyliaque.

Oxyde de tétramylammonium. $C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},AzO,HO$. Hoffmann.

Action de l'éther iodhydrique de l'alcool sur la capryliaque.

Éthylcaprilyaque . . . . $C^{16}H^{18},C^4H^5,Az$. Cahours.

ALCALOÏDES OBTENUS EN FAISANT RÉAGIR CERTAINES BASES ARTIFICIELLES SUR D'AUTRES BASES ARTIFICIELLES.

Action de l'éthyliaque sur la thiosinnamine. $C^8H^8Az^2S^2$.

Éthylthiosinnamine. . . . . C^8H^7,C^4H^5,Az^2S^2.

Action de l'aniline sur la thiosinnamine.

Phénylthiosinnamine. . . . . $C^8H^7,C^{12}H^5,Az^2S^2$.

Action de la naphtalidine sur la thiosinnamine.

Naphtylthiosinnamine. . . . . $C^8H^7,C^{20}H^7,Az^2,S^2$.

ALCALIS NATURELS SOLIDES ET FIXES.

BASES EXTRAITES DE L'OPIUM.

MORPHINE. $C^{34}H^{19}AzO^{6}$.

C^{34}	2550,00	71,57
H^{19}	237,50	6,66
Az	175,00	4,91
O^{6}	600,00	16,86
	3562,50	100,00

Propriétés.

La morphine cristallise en prismes rectangulaires terminés par des biseaux; souvent aussi on la trouve cristallisée en octaèdres. Elle contient 2 équivalents d'eau qu'elle peut perdre par l'action de la chaleur; ses cristaux sont inaltérables à l'air et entrent en fusion à une douce température; la morphine, chauffée à l'air, brûle comme une résine et laisse un résidu charbonneux; elle est à peine soluble dans l'eau; l'eau bouillante en dissout un centième de son poids, et l'eau froide n'en dissout pas plus d'un millième; sa dissolution est très amère, et possède une réaction alcaline. La morphine se dissout dans 30 parties d'alcool bouillant, elle est presque insoluble dans l'éther. Cette propriété est importante, car elle permet de séparer la morphine de la narcotine, qui se dissout facilement dans l'éther.

La morphine est soluble dans la potasse, la soude, l'ammoniaque et même la chaux. On doit donc se garder, dans la préparation de cet alcali organique, d'employer un excès de base. La morphine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Le chlore humide décompose la morphine.

L'iode produit avec la morphine une combinaison particulière, l'*iodomorphine*, qui a pour formule $4C^{34}H^{19}AzO^{6},I^{6}$. L'iodomorphine présente l'aspect de flocons bruns. Elle se dissout à chaud dans les liqueurs acides ou alcalines. Le mercure métallique lui enlève une partie de l'iode qu'elle renferme et la convertit en une masse amorphe de couleur jaune, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante.

assez soluble dans l'alcool et très soluble dans les liqueurs alcalines. (Pelletier.)

Quand on chauffe à 200° un mélange de morphine et de potasse caustique, il distille un produit alcalin contenant de la méthyliaque. (M. Wertheim.)

L'éther iodhydrique réagit à chaud sur la morphine et donne de l'*iodhydrate d'éthylmorphine* $C^{34}H^{18}(C^4H^5)AzO^6,HI,HO$.

Ce sel cristallise en aiguilles soyeuses et incolores. Il est peu soluble dans l'alcool absolu et très soluble dans l'eau. La dissolution aqueuse d'iodhydrate d'éthylmorphine n'est pas précipitée par les alcalis. Lorsqu'on la traite par l'oxyde d'argent, elle laisse déposer une masse amorphe d'un brun foncé.

L'iodhydrate de méthylène produit avec la morphine une combinaison analogue à l'iodhydrate d'éthylmorphine.

Ce composé a pour formule $C^{34}H^{18}(C^2H^3)AzO^6,HI,2HO$; il cristallise en aiguilles rectangulaires incolores, qui sont très solubles dans l'eau bouillante et deviennent anhydres par la dessiccation.

L'oxyde d'argent l'attaque et le transforme en une masse brune amorphe. (M. How.)

La morphine agit sur l'économie animale comme un poison énergique.

Nous ferons connaître maintenant les caractères distinctifs de la morphine à l'état libre, ou combinée avec les acides. Ces caractères sont importants à constater, surtout dans les cas de médecine légale.

L'acide azotique colore la morphine en jaune et en rouge. Cette propriété se rencontre aussi dans la brucine.

L'acide iodique produit, avec la morphine libre ou combinée, une coloration d'un rouge brun ; il se manifeste dans cette réaction une odeur d'iode : ce caractère a été indiqué pour la première fois par Sérullas, qui a prouvé qu'on peut reconnaître ainsi dans une liqueur $\frac{1}{7000}$ de morphine.

Le perchlorure de fer colore en bleu une dissolution de morphine, mais la teinte n'est pas persistante.

Pour découvrir la morphine dans une matière animale, on peut dessécher cette matière entre 100° et 110°, en y ajoutant préalablement de l'alumine, et reprendre par l'eau froide aiguisée d'acide acétique le résidu bien porphyrisé. La dissolution, traitée par l'ammoniaque, laisse précipiter la morphine qu'on reconnaît ensuite à ses divers caractères.

État naturel. — Extraction.

Quand on pratique des incisions sur les grandes capsules des différentes espèces de *papaver*, on obtient un suc laiteux qui, après avoir été évaporé, porte le nom d'*opium*.

Cet extrait contient un assez grand nombre de principes immédiats; on en a retiré huit bases organiques, qui sont : la morphine, la codéine, la narcotine, la thébaïne, la pseudomorphine, la porphyroxine, la narcéine et enfin la papavérine : on trouve, en outre, dans l'opium, une substance neutre non azotée, de la méconine, du caoutchouc, des matières colorantes, des sulfates et un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide méconique*. L'analyse immédiate de l'opium est une des opérations les plus délicates de la chimie organique.

Le précipité que forme l'ammoniaque dans une infusion d'opium est un mélange de morphine, de méconine, de narcotine et de quelques matières colorantes.

Pour extraire la morphine de l'opium, on peut épuiser l'opium par l'eau froide, évaporer la liqueur à consistance sirupeuse, et, pendant qu'elle est chaude, y ajouter du carbonate de soude jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé. Le précipité qui se forme est, au bout de vingt-quatre heures, jeté sur un filtre et lavé à l'eau froide. Lorsque les eaux de lavage passent incolores, on l'épuise par l'acide acétique étendu. Il faut, dans cette dernière opération, n'employer à la fois qu'une petite quantité d'acide, et attendre, pour en ajouter de nouveau, que la portion dont on se sert soit parfaitement saturée. On filtre; on décolore la liqueur par le noir animal et l'on y verse de l'ammoniaque qui produit un précipité abondant. Après avoir lavé ce précipité, on le dissout à chaud dans l'alcool qui dépose par le refroidissement de beaux cristaux de morphine pure. (M. Merck.)

On a proposé aussi de mélanger l'extrait aqueux d'opium avec un lait de chaux, de faire bouillir quelque temps ce mélange et de le filtrer sur une toile. La liqueur, ainsi obtenue, est évaporée jusqu'à ce que son poids égale environ le double de celui de l'opium employé; on y ajoute ensuite du sel ammoniac, la morphine se précipite; on reprend cette base par l'acide chlorhydrique, et après avoir décoloré le chlorhydrate de morphine par le noir animal, on le décompose par l'ammoniaque. (MM. Thiboumery et Mohr.)

La morphine s'extrait encore de l'opium par la méthode suivante : L'opium est mis en digestion avec 8 parties d'eau additionnées de 2 parties d'acide chlorhydrique pur. Au bout de six heures, on décante l'extrait acide et l'on y dissout 4 parties de chlorure de sodium; la narcotine se précipite, tandis que la morphine reste en dissolution. La liqueur est

décantée, on la mélange ensuite avec un excès d'ammoniaque, et, après l'avoir chauffée légèrement, on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Le nouveau précipité qui se forme est jeté sur un filtre, lavé avec une petite quantité d'eau et soumis à la dessiccation. On l'épuise par l'alcool à 0°,82 cent., qui laisse à l'état insoluble différents sels, tels que des malates, des méconates, des phosphates et des substances colorantes. La liqueur alcoolique, soumise à l'évaporation, laisse pour résidu de la morphine à peu près incolore, mais contenant encore une petite quantité de narcotine. On dissout ce résidu dans l'acide chlorhydrique et l'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. Il se dépose une masse saline que l'on comprime entre des doubles de papier à filtrer. La narcotine, dont le chlorhydrate cristallise difficilement, reste dans les eaux mères. On purifie le chlorhydrate de morphine en le faisant cristalliser, puis on le décompose par l'ammoniaque. (Wittstock.)

Le procédé le plus généralement employé est celui de Robertson, modifié par MM. Grégory et Robiquet. On fait macérer l'opium dans de l'eau à 38°, et on lui enlève ainsi tous les principes solubles qu'il contient; les eaux de lavage sont évaporées avec du carbonate de chaux, qui sature les acides libres; quand les liqueurs sont amenées à consistance sirupeuse, on les traite par du chlorure de calcium qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux; ce sel entraîne avec lui une matière colorante. Les bases de l'opium restent dans la liqueur à l'état de chlorhydrates. On concentre de nouveau la liqueur; elle laisse déposer du méconate de chaux, et abandonne bientôt des cristaux de chlorhydrates de morphine et de codéine; on purifie facilement ces deux sels par des cristallisations répétées et à l'aide du charbon animal.

Les deux chlorhydrates sont dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque qui détermine la précipitation de la morphine et retient la codéine en dissolution. On purifie complétement la morphine en la faisant cristalliser dans l'alcool.

L'opium peut contenir jusqu'à 10 pour 100 de morphine.

SELS DE MORPHINE.

On prépare ces sels directement, en saturant la morphine par les acides. Ils cristallisent souvent avec régularité; ils sont solubles dans l'alcool et l'eau, et peu solubles dans l'éther; leur saveur est amère et nauséabonde. Ils sont précipités par l'ammoniaque, par les carbonates alcalins, à moins qu'ils ne soient additionnés d'acide tartrique, et par le tannin quand leur dissolution est concentrée. Lorsqu'on les fait agir en petite quantité sur l'économie animale, ils produisent des effets narcotiques; si on les administrait à haute dose, leur action serait mortelle.

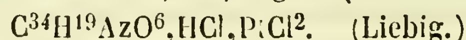
Les sels de morphine, qui sont si vénéneux pour l'homme, peuvent

être supportés à des doses considérables par un grand nombre d'animaux, tels que les chiens, les chats, les oiseaux, les lapins et les singes. On a retiré jusqu'à $0^{gr},100$ de morphine des urines d'un singe qui en un mois avait pris plus de 30 grammes de cet alcali. (M. Flandin.)

Les réactifs qui ont été employés précédemment pour reconnaître la morphine, servent aussi à caractériser les sels de morphine ; nous ajouterons seulement ici que ces sels réduisent les dissolutions d'or et d'argent, et qu'ils précipitent le bichlorure de platine et l'iodure de potassium.

Chlorhydrate de morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,6HO$. — Le chlorhydrate de morphine cristallise en fibres soyeuses qui sont solubles dans 20 parties d'eau froide, dans 1 partie d'eau bouillante, et plus solubles encore dans l'alcool. Ce sel devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 130°. Il produit avec le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine des combinaisons cristallisables, qui ont pour formules :


$C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,4HgCl$. (Hinterberger.)


$C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,PtCl^2$. (Liebig.)

Sulfate de morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6,SO^3,6HO$. — Le sulfate de morphine présente l'aspect de prismes incolores, d'un éclat soyeux. Ce sel est très soluble dans l'eau. Il devient anhydre quand on le dessèche à 130°.

Lorsqu'on fait réagir de l'oxyde puce de plomb sur un mélange de sulfate de morphine et d'acide sulfurique étendu, il se produit une substance particulière, qui a reçu le nom de *morphétine*. La morphétine est amorphe, de couleur brune, soluble dans l'eau, dans l'alcool. Elle rougit la teinture de tournesol. (M. E. Marchand.)

La morphine se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu. Si après avoir évaporé la dissolution acide jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, on y verse de l'eau froide, il se précipite une substance solide découverte par M. Arppe, et examinée il y a peu de temps par MM. Laurent et Gerhardt. Cette substance, à laquelle on a donné le nom de *sulfomorphide*, appartient à une série analogue à celle des amides et des anilides ; elle peut être représentée par 1 équivalent de sulfate de morphine, moins 2 équivalents d'eau. Toutefois on ne peut retirer de nouveau la morphine de la sulfomorphide.

La sulfomorphide, nouvellement préparée, est blanche et amorphe, mais elle verdit bientôt, même dans des tubes scellés à la lampe. Elle se dissout dans les liqueurs acides ou alcalines étendues. Les alcalis et les acides concentrés la décomposent en produisant un corps brun.

Acétate de morphine. — L'acétate de morphine cristallise en aiguilles brillantes qui sont solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel est fort peu stable.

CODÉINE. $C^{35}H^{20}AzO^5,2HO$.

C^{35}	2625,00	73,94
H^{20}	250,00	7,04
Az	175,00	4,92
O^5	500,00	14,10
	3550,00	100,00

Propriétés.

Cet alcali, découvert par Robiquet, offre l'aspect de prismes volumineux parfaitement réguliers. Il devient anhydre lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, et peut cristalliser, à l'état anhydre, sous la forme d'octaèdres à base rectangulaire, qui sont fusibles à 150°.

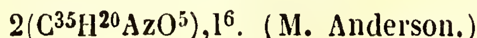
Les cristaux de la codéine hydratée se dissolvent dans 80 parties d'eau froide et dans 17 parties d'eau bouillante. Si on les chauffe en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre, ils fondent et se convertissent en une masse huileuse légèrement jaunâtre.

La codéine est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les dissolutions de codéine dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Elles ramènent au bleu le papier rouge de tournesol, et forment des précipités abondants dans les sels de fer, de cuivre, de plomb, etc., dont la codéine précipite les bases à la manière des autres alcalis solubles.

Le chlore et le brôme attaquent la codéine et donnent naissance à des alcaloïdes chlorés ou bromés dont voici les formules :

$C^{35}H^{17}ClAzO^5,3HO$ . . . . . Chlorocodéine. (M. Dollfus.)
$C^{35}H^{19}BrAzO^5,3HO$ . . . . . Bromocodéine. (M. Anderson.)
$C^{35}H^{18}Br^3AzO^6$ . . . . Tribromocodéine. (M. Anderson.)

L'iode produit avec la codéine une combinaison cristallisable, l'*iodocodéine*, dont la composition correspond à :


$2(C^{35}H^{20}AzO^5),I^6$. (M. Anderson.)

Quand on fait passer du cyanogène à travers une dissolution alcoolique de codéine, la liqueur jaunit peu à peu, prend l'odeur de l'acide cyanhydrique et dépose des cristaux incolores de *cyanocodéine* $C^{35}H^{20}AzO^5,Cy^2$. Ce corps est à peine soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool absolu et bouillant, dans un mélange d'alcool et d'éther. Il forme avec les acides des composés fort peu stables. (M. Anderson.)

L'acide azotique étendu change la codéine en une base azotée nouvelle, la *nitrocodéine* $C^{35}H^{19}(AzO^4)AzO^5$. (M. Anderson.)

La nitrocodéine est cristallisable, peu soluble dans l'eau, dans l'éther,

assez soluble dans l'alcool. Elle produit avec les acides des sels parfaitement définis.

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrocodéine donne un alcali particulier, l'*azocodéine*, dont les propriétés sont à peine connues.

Lorsqu'on chauffe légèrement une dissolution de codéine dans l'acide sulfurique ordinaire, la liqueur prend une teinte brune et donne, au bout de quelque temps, un précipité par le carbonate de soude, ce que ne font pas les sels de codéine. Le précipité ainsi obtenu est de la codéine modifiée et devenue amorphe.

La codéine amorphe est pulvérulente, d'un gris verdâtre, insoluble dans l'eau, dans l'éther, et assez soluble dans l'alcool. Elle fond à 100° et produit, en s'unissant aux acides, des sels amorphes de couleur brune.

Un mélange de codéine et de potasse caustique donne, par la distillation, de la méthyliaque, de la propyliaque et une base cristallisée et volatile.

L'éther iodhydrique réagit à chaud sur la codéine et forme de l'*iodhydrate d'éthylcodéine* $C^{35}H^{19}(C^4H^5)AzO^5,HI$. Ce sel est blanc, cristallisable, soluble dans l'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse, traitée par l'oxyde d'argent, donne une liqueur fortement alcaline. (M. How.)

La codéine peut être facilement distinguée de la morphine, car elle ne se colore pas au contact de l'acide azotique et ne bleuit pas sous l'influence du perchlorure de fer. Elle est, en outre, complétement insoluble dans les alcalis qui la séparent de ses dissolutions. Enfin l'eau bouillante en dissout une quantité considérable dont elle laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement, tandis que la morphine est presque insoluble.

La codéine est employée en médecine; elle paraît produire les mêmes effets que l'opium.

Extraction.

Pour obtenir la codéine, on peut épuiser l'opium par l'eau froide, précipiter la morphine par l'ammoniaque, l'acide méconique par le chlorure de calcium, et les matières colorantes par l'acétate de plomb. La liqueur est débarrassée de l'excès de plomb qu'elle renferme à l'aide de l'acide sulfurique; on y verse ensuite de la potasse, et après avoir laissé le mélange se carbonater au contact de l'air, on l'agite avec de l'éther qui s'empare de la codéine.

La dissolution éthérée soumise à l'évaporation, dépose de beaux cristaux de codéine. (M. Winckler.)

Lorsque, dans le traitement de l'opium par la méthode Robertson, on a traité les deux chlorhydrates de morphine et de codéine par l'ammoniaque, la codéine reste dans la liqueur à l'état de chlorhydrate d'ammo-

niaque et de codéine. On peut obtenir ce sel double cristallisé en évaporant la liqueur qui le contient. On le traite ensuite par la potasse qui précipite la codéine sous forme d'une masse gluante, qui devient bientôt cristalline. On reprend cette masse par l'éther qui la dissout et laisse cristalliser la codéine. On facilite la cristallisation de cette base en ajoutant à l'éther de petites quantités d'eau. (Robiquet.)

On a proposé aussi de précipiter par la soude pure le mélange des deux chlorhydrates de morphine et de codéine, de reprendre le précipité par l'alcool, de saturer la dissolution par l'acide sulfurique, et, après avoir chassé l'alcool par la distillation, de verser de l'eau dans le résidu jusqu'à ce qu'il cesse de se troubler. La liqueur filtrée laisse par l'évaporation une masse visqueuse qui, agitée successivement avec de la potasse en dissolution et de l'éther, abandonne à ce dissolvant de la codéine pure. (M. Merck.)

SELS DE CODÉINE.

Les sels de codéine sont généralement cristallisables, d'une saveur amère. Ils ne communiquent aucune coloration à l'acide azotique, au perchlorure de fer, et sont précipités de leurs dissolutions par la potasse, l'ammoniaque et l'infusion de noix de galle.

Nous donnons ici les formules des principaux sels de codéine :

Chlorhydrate de codéine.	$C^{35}H^{20}AzO^5,HCl,4HO$.
Chloroplatinate de codéine	$C^{35}H^{20}AzO^5,HCl,PtCl^2,4HO$.
Iodhydrate de codéine	$C^{35}H^{20}AzO^5,HI,2HO$.
Azotate de codéine	$C^{35}H^{20}AzO^5,AzO^5,HO$.
Sulfate de codéine.	$C^{35}H^{20}AzO^5,SO^3,6HO$.
Phosphate de codéine.	$C^{35}H^{20}AzO^5,(HO)^2,PhO^5,4HO$.
Oxalate de codéine	$C^{35}H^{20}AzO^5,C^2O^3,4HO$.

NARCOTINE. $C^{46}H^{25}AzO^{14}$.

C^{46}	3450,00	64,63
H^{25}	312,50	5,85
Az.	175,00	3,27
O^{14}.	1400,00	26,25
	5337,50	100,00

Propriétés.

Cette base est la première qu'on ait extraite de l'opium, qui en contient 6 à 8 pour 100. Elle a été découverte, en 1804, par Derosne; c'est

en 1817 que Robiquet démontra la nature basique de cette substance, à laquelle on donnait alors le nom de *sel de Derosne.*

La narcotine cristallise en prismes droits, à base rhomboïdale, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther bouillants. Les dissolutions de narcotine sont amères; elles n'exercent aucune action sur les réactifs colorés, et dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

L'acide azotique et le perchlorure de fer ne se colorent pas en présence de la narcotine.

La narcotine chauffée à 220°, dégage de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, et laisse un résidu brun, poreux, constituant un véritable acide non azoté, l'*acide humopique*, qui a pour formule $C^{48}H^{23}O^{17}$. (M. Wœhler.)

Le chlore gazeux attaque la narcotine et la convertit en une substance amorphe qui n'a pas encore été analysée.

Sous l'influence de divers agents d'oxydation (acide azotique, peroxyde de manganèse et acide sulfurique, bichlorure de platine), la narcotine donne naissance à six corps différents :

Le teropiammon	$C^{60}H^{29}AzO^{26}$	Anderson.
L'opianyle.	$C^{20}H^{10}O^{8}$	Anderson.
L'acide opianique.	$C^{20}H^{9}O^{9},HO$	Liebig et Wœhler.
L'acide hémipinique	$C^{10}H^{4}O^{5},HO$	Wœhler.
La cotarnine	$C^{26}H^{13}AzO^{6}$	Wœhler.
L'acide apophyllique	$C^{16}H^{7}AzO^{8}$	Wœhler.

Le *teropiammon* est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, dans l'alcool froid, et assez soluble dans l'alcool bouillant. On le produit en traitant la narcotine par l'acide azotique étendu.

L'*opianyle* présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont fusibles à 110°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther. On obtient l'opianyle en faisant réagir 3,5 parties d'acide azotique étendues de 10 parties d'eau sur 1,4 partie de narcotine.

L'*acide opianique* cristallise en prismes transparents, d'une saveur amère; il n'est pas volatil. Lorsqu'on le chauffe à 140°, il entre en fusion et peut rester, pendant un certain temps, translucide et mou comme de la térébenthine; mais, au bout de quelques heures, il perd sa transparence, devient lactescent et dur, et, sous cet état, il diffère entièrement de l'acide cristallisé; il est devenu insoluble dans l'eau et l'alcool et à peine soluble dans les alcalis. L'acide insoluble et l'acide cristallisé ont cependant la même composition.

L'hydrogène sulfuré produit, en agissant sur l'acide opianique, un nouvel acide, nommé *acide sulfopianique*, qui a pour formule $C^{20}H^{9}O^{7}S^{2}$. Cet acide peut être considéré comme de l'acide opianique anhydre dans

lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

L'acide sulfureux transforme l'acide opianique en acide *opiano-sulfureux* $C^{20}H^{6}O^{7},2SO^{2}$. (M. Wœhler.)

Quand on traite l'acide opianique par de l'acide azotique étendu ou par de l'oxyde puce de plomb, on le convertit en acide hémipinique. (M. Wœhler.)

L'action de la chaleur sur l'opianate d'ammoniaque donne un corps particulier, l'*opiammon*, qui a pour formule $C^{40}H^{19}AzO^{16}$. L'opiammon, chauffé en présence de la potasse caustique, se change en opianate de potasse et en un sel nouveau, dont l'acide a été nommé *acide xanthopénique*. (M. Wœhler.)

On prépare généralement l'acide opianique en faisant bouillir un mélange d'acide sulfurique étendu de peroxyde de manganèse et de narcotine. La liqueur filtrée dépose, par le refroidissement, de petits cristaux d'acide opianique.

L'*acide hémipinique* cristallise en prismes rhomboïdaux obliques incolores, d'une saveur astringente, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Les cristaux de l'acide hémipinique s'effleurissent dans l'air sec; ils perdent leur eau de cristallisation à 100°, fondent à 180°, et se subliment si la température s'élève davantage. L'acide hémipinique se forme : 1° quand on chauffe la narcotine en présence de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse; 2° quand on traite l'acide opianique par l'acide azotique étendu ou par l'oxyde puce de plomb; 3° quand on fait bouillir une dissolution de bichlorure de platine dans laquelle on a ajouté de l'acide opianique.

La *cotarnine* cristallise en aiguilles incolores groupées en étoiles. Cette base est peu soluble dans l'eau, dans la potasse, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniaque. Elle fond à 100° en perdant son eau de cristallisation. L'acide azotique la convertit en acide apophyllique. Elle forme, avec les différents acides, des sels qui peuvent cristalliser. La cotarnine s'obtient facilement en saturant par de la potasse la liqueur filtrée qui provient de l'action de l'acide azotique étendu sur la narcotine.

L'*acide apophyllique* se présente tantôt sous la forme de prismes, tantôt sous la forme d'octaèdres à base rhomboïdale. Cet acide est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 205°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Les *apophyllates* sont généralement solubles.

On rencontre l'acide apophyllique parmi les produits de l'oxydation de la narcotine; mais cet acide s'y trouve ordinairement en faible proportion. Pour en obtenir une certaine quantité, il est préférable de traiter la cotarnine par l'acide azotique étendu, et de précipiter l'acide apophyl-

lique qui s'est formé en versant dans la liqueur un mélange d'alcool et d'éther.

La narcotine produit avec l'acide sulfurique un composé analogue à celui formé par la morphine, et qu'on a appelé *sulfonarcotide.*

Si l'on soumet la narcotine à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde puce de plomb, on la convertit en un alcali nouveau, la *narcétine.* (M. E. Marchand.)

La narcotine chauffée à 250° avec de la potasse caustique, donne un produit alcalin contenant de la méthyliaque, de la propyliaque et une base organique liquide encore peu connue. (M. Wertheim.)

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse dans laquelle on a ajouté de la narcotine, cette base réagit probablement sur les éléments de l'eau et donne naissance à un nouvel acide nommé *acide narcotique,* qui peut, dans quelques cas, reproduire la narcotine. En traitant la narcotine par une faible proportion de bichlorure de platine, on obtient une base nouvelle, la *narcogénine*, qui a pour formule $C^{39}H^{19}AzO^{10}$. Quand on cherche à isoler cette base, elle se décompose immédiatement en narcotine et en cotarnine. (M. Blyth.)

Préparation.

Pour préparer la narcotine, on traite par l'acide acétique le résidu d'opium épuisé par l'eau qui a servi à la préparation de la morphine et de la codéine; on précipite la liqueur acide par de l'ammoniaque; le précipité est repris par l'éther qui dissout facilement la narcotine et sépare la morphine qui est presque insoluble dans ce dissolvant.

On peut aussi obtenir immédiatement la narcotine en traitant l'opium par l'éther qui dissout la narcotine et la laisse souvent déposer en cristaux volumineux.

SELS DE NARCOTINE.

La narcotine est une base excessivement faible ; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides concentrés.

Les sels de narcotine sont très peu stables; plusieurs d'entre eux se décomposent par la seule action de l'eau. Leur saveur est amère; ils rougissent la teinture de tournesol. Les carbonates alcalins les précipitent même en présence de l'acide tartrique, ce qui les distingue des sels de morphine. Enfin, le sulfocyanure de potassium produit dans les dissolutions contenant de la narcotine un précipité rose foncé, soluble dans un excès de réactif.

NARCÉINE. $C^{28}H^{20}AzO^{12}$.

C^{28}	2100,00	56,37
H^{20}	250,00	6,71
Az.	175,00	4,69
O^{12}	1200,00	32,23
	3725,00	100,00

Cet alcali, découvert en 1832 par Pelletier, cristallise en aiguilles soyeuses et allongées. Il est inodore, d'une saveur amère et styptique, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Les dissolutions de narcéine dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

La narcéine fond à 92° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Elle jaunit vers 110° et se décompose au delà de cette température. Le chlore et le brôme l'attaquent vivement en donnant naissance à des produits très complexes. L'iode forme avec la narcéine un composé bleu foncé qui se détruit au contact de l'eau bouillante.

Les acides concentrés altèrent profondément la narcéine; les mêmes acides affaiblis produisent avec cette base des sels cristallisables.

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent la narcéine et la déposent, par la concentration, sous la forme d'un liquide huileux.

L'extrait aqueux d'opium, duquel la morphine a été retirée par le procédé Robertson, peut être employé dans la préparation de la narcéine : on mélange cet extrait avec de l'ammoniaque; la narcotine, la thébaïne et une substance résineuse se déposent. On filtre la liqueur, et après y avoir ajouté de l'acétate de plomb, on sépare le précipité que ce sel a produit. L'excès du plomb est enlevé au moyen de l'acide sulfurique. La dissolution, neutralisée par l'ammoniaque et évaporée jusqu'à ce qu'elle se recouvre d'une pellicule, abandonne en se refroidissant une masse cristalline dont la quantité augmente encore par le repos. On jette cette masse sur un filtre de toile, on la lave avec de l'eau froide et on la reprend par l'eau bouillante qui, à mesure qu'elle se refroidit, laisse cristalliser la narcéine.

La narcéine, ainsi obtenue, contient parfois du sulfate de chaux, dont on la débarrasse en la faisant dissoudre dans l'alcool; on la décolore ensuite à l'aide du noir animal, et on la fait recristalliser dans l'eau.

THÉBAÏNE. $C^{38}H^{21}AzO^6$.

C^{38}	2850,00	73,31
H^{21}	262,50	6,75
Az.	175,00	4,50
O^6.	600,00	15,44
	3887,50	100,00

La thébaïne a été découverte par Thiboumery, et examinée par Pelletier et Couerbe.

Cette base cristallise en paillettes brillantes, d'une saveur styptique, fusibles à 125°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré dissout la thébaïne en prenant une teinte d'un rouge foncé. L'acide chlorhydrique la convertit en une substance résineuse peu connue.

Pour obtenir la thébaïne, on traite l'extrait aqueux d'opium par un lait de chaux. Le précipité qui se forme est lavé avec de l'eau bouillante ; on le reprend ensuite par l'alcool et l'on évapore la dissolution alcoolique jusqu'à siccité. Le résidu, épuisé par l'éther, cède la thébaïne à ce dissolvant.

La *porphyroxine*, découverte par M. Merck, a été étudiée par M. Riegel qui l'a extraite de l'opium de Smyrne. Cette substance est cristallisable, neutre aux réactifs colorés, soluble dans l'alcool, l'éther et les acides minéraux étendus ; sa dissolution dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique se colore en rouge par l'ébullition.

PAPAVÉRINE. $C^{40}H^{21},AzO^8$.

C^{40}	3000,00	70,79
H^{21}.	262,50	6,19
Az.	175,00	4,12
O^8.	800,00	18,90
	4237,50	100,00

La papavérine, retirée de l'opium par M. Merck, est cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Elle possède une réaction alcaline et bleuit au contact de l'acide sulfurique.

Pour obtenir la papavérine, on verse de la soude pure dans un extrait aqueux d'opium. Le dépôt qui se forme est épuisé par l'alcool; on évapore à sec la dissolution alcoolique et l'on reprend le résidu par un acide affaibli. La liqueur saturée par l'ammoniaque abandonne un mélange de papavérine et de substances résineuses brunes. Ce mélange est dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute de l'acétate de potasse dans la dissolution acide, on lave le précipité qui se produit, et on l'épuise par l'éther bouillant qui s'empare de la papavérine et la laisse cristalliser par le refroidissement.

A côté des bases de l'opium, nous placerons la *chélidonine*, la *chélérythrine*, la *glaucine* et la *glaucopicrine*, qui ont été trouvées dans des plantes de la famille des papavéracées.

La chélidonine se trouve dans le *Chelidonium majus* (grande chélidoine.) Sa saveur est amère. Elle est solide, incolore, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle est accompagnée, dans la grande chélidoine, d'une autre base, la *chélérythrine*, découverte par MM. Probst et Polex. D'après les recherches de M. Schiel, cette base serait identique avec la *sanguinarine* que ce chimiste a trouvée dans la sanguinaire du Canada.

La glaucine et la glaucopicrine ont été découvertes par M. Probst dans la racine du *Glaucium luteum*.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

Les propriétés fébrifuges des quinquinas ont dû engager les chimistes à rechercher le principe actif de cette écorce.

Fourcroy et Vauquelin ont fait d'abord, dans ce but, quelques recherches qui sont restées sans résultat.

Le docteur Gomès (de Lisbonne) retira, le premier, des quinquinas, une substance cristallisée à laquelle il donna le nom de *cinchonin*.

En 1820, Pelletier et Caventou reprirent le travail de Gomès, et montrèrent que le cinchonin était une véritable base à laquelle ils donnèrent le nom de *cinchonine;* ils prouvèrent, en outre, que tous les quinquinas ne contiennent pas la même base, et retirèrent du quinquina jaune la *quinine*, qui est devenue un médicament précieux pour la thérapeutique.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas :

Le *quinquina gris*, peu employé en médecine, qui contient beaucoup de cinchonine et sert principalement à la préparation de cette base.

Le *quinquina jaune* est employé exclusivement à la préparation de la quinine, et fournit jusqu'à 40 grammes de sulfate par kilogrammes d'écorce.

C'est en analysant ce dernier quinquina que Pelletier et Caventou firent la découverte de la quinine.

Le *quinquina rouge*, dont le prix est très élevé. Cette écorce contient des proportions à peu près égales de quinine et de cinchonine. La quinine et la cinchonine sont ordinairement accompagnées d'une troisième base, la *quinidine*, qui est isomérique avec la quinine.

Enfin, Pelletier et Coriol ont extrait d'une écorce vendue comme quinquina, et venant d'Arica, une nouvelle base qu'ils ont nommée *aricine*.

M. Manzini a retiré de quelques espèces de quinquina blanc une base, la *cinchovatine*, qui, d'après M. Winckler, serait identique avec l'aricine.

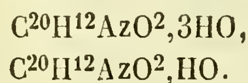
QUININE. $C^{20}H^{12}AzO^2$.

C^{20}	1500,00	74,07
H^{12}	150,00	7,40
Az	175,00	8,64
O^2	200,00	9,89
	2025,00	100,00

Propriétés.

Cette base est inodore, d'une saveur amère. Elle se dissout dans 400 parties d'eau froide et dans 250 parties d'eau bouillante. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution alcoolique de la quinine, prise à 22°, dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux ; ce pouvoir rotatoire décroît à mesure que la température s'élève.

La quinine forme avec l'eau deux hydrates qui ont pour composition :


$$C^{20}H^{12}AzO^2,3HO,$$
$$C^{20}H^{12}AzO^2,HO.$$

L'hydrate $C^{20}H^{12}AzO^2,3HO$ se prépare en faisant cristalliser une dissolution aqueuse de quinine. Il fond à 120° en perdant ses 3 équivalents d'eau, et se convertit, par le refroidissement, en une masse résinoïde transparente.

On obtient l'hydrate $C^{20}H^{12}AzO^2,HO$ à l'état cristallin, en abandonnant au contact de l'air de la quinine récemment précipitée et parfaitement lavée. (M. Van Heijningen.)

Le chlore humide transforme la quinine en une matière visqueuse, de couleur brune, soluble dans l'alcool et dans les acides bouillants. (Pelletier.)

L'action de l'iode sur la quinine donne un composé brun et amorphe $2C^{20}H^{12}AzO^{2}I$ qui a reçu le nom d'*iodoquinine*. (Pelletier.)

En traitant le bisulfate de quinine par l'iode, on produit un *bisulfate d'iodoquinine*, qui a pour formule $C^{20}H^{12}AzO^{2}I, 2(SO^{3}), 6HO$. (M. Herapath.)

L'acide sulfurique dissout à froid la quinine sans se colorer. Si l'on chauffe la dissolution, elle rougit et finit par noircir.

L'éther iodhydrique réagit sur la quinine, et donne naissance à de l'*iodhydrate d'éthylquinine* $C^{20}H^{11}(C^{4}H^{5})AzO^{2},HI$. En décomposant ce sel par l'oxyde d'argent, on obtient l'*éthylquinine*.

L'éthylquinine est une base énergique ; elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de méthylène à une dissolution de quinine dans l'éther, le mélange dépose au bout de deux heures des cristaux d'*iodhydrate de méthylquinine* $C^{20}H^{11}(C^{2}H^{3})AzO^{2},HI$. Ce sel, décomposé par l'oxyde d'argent, donne la *méthylquinine*, alcaloïde correspondant à l'éthylquinine. (M. STRECKER.)

La quinine dissoute dans un acide étendu, et traitée successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colore en bleu légèrement verdâtre. Cette réaction caractéristique permet de distinguer facilement la quinine des autres bases organiques. (M. André.)

Quand on distille la quinine avec un excès de potasse caustique, elle peut se transformer en une nouvelle base liquide, nommée *quinoléine* $C^{18}H^{7}Az$. (M. Gerhardt.)

Extraction.

On retire ordinairement cette base du sulfate de quinine que l'on se procure parfaitement pur dans le commerce. On fait dissoudre ce sel dans l'eau et on le précipite par l'ammoniaque ; on obtient de la quinine que l'on dissout dans l'alcool, et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse. La quinine, qui était d'abord sous la forme de résine, devient ensuite facilement cristalline. (MM. Henry et Delondre.)

SELS DE QUININE.

L'oxalate, le tartrate, le citrate, le gallate, le tannate et l'iodate acide de quinine sont peu solubles.

Les sels de quinine solubles sont plus amers que les sels de cinchonine ; ils sont précipités par les sels d'argent, par les bichlorures de

mercure et de platine; leur dissolution, traitée successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colore en vert bleuâtre. (M. André.)

Sulfates de quinine. — L'acide sulfurique s'unit en deux proportions avec la quinine. On connaît un sulfate neutre $C^{20}H^{12}AzO^2,SO^3,8HO$, longtemps considéré comme un bisulfate, et un sulfate bibasique $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,SO^3,8HO$, qui avait été rangé parmi les sels neutres de quinine. Ce dernier sel est le plus important des sels de quinine, et presque le seul employé en médecine. La fabrication de ce sel est devenue l'objet d'une industrie très considérable.

Sulfate de quinine du commerce, ou sulfate bibasique $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,SO^3,8HO$. — Ce sel se présente en aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou en lamelles déliées, aussi légères que la magnésie et d'une saveur très amère. Il est facilement fusible et répand une lueur phosphorescente, lorsque après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité. Il s'effleurit au contact de l'air et perd peu à peu les trois quarts de son eau de cristallisation.

Le sulfate de quinine est très peu soluble dans l'eau : il exige plus de 700 parties d'eau pour se dissoudre à froid ; mais il suffit de 30 parties d'eau bouillante pour en opérer la dissolution. Le sel neutre est beaucoup plus soluble ; aussi dans la préparation du sulfate de quinine faut-il éviter un excès d'acide sulfurique, et lorsqu'on a dépassé la proportion nécessaire pour former le sulfate basique, on ajoute à la solution une petite quantité d'alcali (potasse ou soude) qui détermine rapidement la formation et la cristallisation du sulfate de quinine basique.

La dissolution aqueuse de sulfate de quinine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. Bouchardat.)

Quand on fait bouillir un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de quinine et d'oxyde puce de plomb (acide plombique), il se produit une substance rouge et cristallisable, qui a reçu le nom de *quinétine*. (E. Marchand.)

On a proposé plusieurs méthodes différentes pour extraire la quinine des quinquinas et préparer le sulfate de quinine. Nous nous bornerons à indiquer le procédé que M. O. Henry a fait connaître.

On commence par réduire le quinquina jaune en poudre grossière. On le fait bouillir avec 10 parties d'eau ; on ajoute 12 pour 100 d'acide sulfurique, ou mieux 25 pour 100 d'acide chlorhydrique ; on filtre la liqueur à travers une toile et l'on épuise complétement l'écorce avec une nouvelle quantité de liqueur acide jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de saveur. On laisse alors refroidir la décoction et on la traite par un excès de chaux, qui précipite la quinine, la cinchonine et la matière colorante. Le précipité, qui est très hydraté, est soumis à une pression graduée, séché, pulvérisé et traité ensuite par l'alcool bouillant qui dissout la quinine.

Les liqueurs alcooliques sont distillées aux trois quarts ; on traite le résidu par un faible excès d'acide sulfurique ; la liqueur ne tarde pas à cristalliser et abandonne des cristaux de sulfate de quinine brut.

Souvent on purifie ce sel en le faisant dissoudre dans de l'alcool en présence du charbon animal ; dans quelques cas, on est obligé de décomposer le sulfate de quinine par la chaux, de traiter le nouveau précipité par l'alcool et de le faire cristalliser après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique. Les cristaux sont desséchés à l'étuve ; pour éviter de les rendre efflorescents, on doit opérer la dessiccation à une température assez basse.

Les eaux mères sont précipitées par l'ammoniaque qui en sépare de la cinchonine et de la quinine : le précipité est dissous dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et décoloré par le charbon animal. La dissolution, convenablement évaporée, fournit par le refroidissement une nouvelle quantité de sulfate de quinine.

On peut, dans la préparation précédente, obtenir à volonté du sulfate neutre ou basique en faisant varier les proportions d'acide. On a vainement tenté de remplacer l'alcool par l'essence de térébenthine dans la fabrication du sulfate de quinine.

Le sulfate de quinine est quelquefois mêlé par fraude avec du sulfate de chaux, de l'acide borique, du sucre, des acides gras, de l'amidon, de la salicine, etc.

Pour constater la présence d'une matière inorganique dans ce sel, il suffit d'en brûler une petite quantité sur une lame de platine. Le sulfate de quinine ne doit laisser aucune trace de résidu lorsqu'il est pur.

Quand le sulfate de quinine est altéré par de l'acide stéarique, le mélange n'est pas entièrement soluble dans l'eau même acidulée ; le sel de quinine se dissout seul et laisse un résidu dont la nature est facile à apprécier.

La salicine se colore en rouge lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique concentré. Si la proportion de salicine est considérable dans le sulfate de quinine, on peut mettre à profit cette propriété pour reconnaître sa présence ; mais lorsque cette proportion n'excède pas 10 pour 100, il vaut mieux dissoudre le mélange dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré et ajouter 12 parties d'eau qui déterminent la précipitation de la salicine à l'état de pureté.

Lorsque enfin le sulfate de quinine est mélangé à du sucre, on reconnaît la présence de ce corps à l'odeur caractéristique de caramel que prend le mélange quand on le brûle ; on peut du reste, pour plus de certitude, traiter le sulfate de quinine fraudé par de la baryte, qui précipite à la fois les deux éléments du sulfate de quinine ; on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et il ne reste

plus dans la liqueur que du sucre que l'on reconnaît par les moyens ordinaires.

Le sulfate de quinine du commerce renferme ordinairement du sulfate de cinchonine, dont on peut déceler la présence par divers procédés.

La méthode suivante est la plus généralement employée : On introduit dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités 1 gramme de sulfate de quinine, 10 grammes d'éther pur, 2 grammes d'ammoniaque caustique, et après avoir secoué vivement le tube, on l'abandonne au repos. La liqueur se divise en deux couches distinctes : la couche inférieure est une dissolution aqueuse de sulfate d'ammoniaque, la couche supérieure est une dissolution de quinine dans l'éther. Lorsque le sel contient de la cinchonine, cette base, qui est insoluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'éther, reste en suspension à la surface de la couche aqueuse. (M. Liebig.)

Sulfate de quinine neutre. $C^{20}H^{12}AzO^2,SO^3,8HO$. — On obtient ce sel en traitant le sulfate basique par un léger excès d'acide. Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en aiguilles allongées, soyeuses, présentant l'aspect de l'amiante. Il se distingue du sulfate de quinine du commerce (sel basique) par une réaction acide et une solubilité beaucoup plus grande. Il forme, avec le sulfate de sesqui-oxyde de fer, un sel double cristallisé en octaèdres semblables à ceux de l'alun.

QUINOÏDINE. — QUINIDINE. $C^{20}H^{12}AzO^2,2HO$.

Les eaux mères de la préparation du sulfate de quinine peuvent donner une substance particulière que l'on a longtemps considérée comme le sulfate d'un alcali particulier, la *quinoïdine*, mais dont on connaît aujourd'hui la véritable nature.

Ce corps est le produit de l'altération des alcalis du quinquina sous l'influence de la lumière. Il se forme lorsqu'on expose l'écorce du quinquina au soleil pour la dessécher, et prend encore naissance pendant le travail de la fabrication du sulfate de quinine. On éviterait donc des pertes considérables de quinine en desséchant le quinquina dans l'obscurité et en opérant le traitement de cette écorce dans un endroit faiblement éclairé. (M. Pasteur.)

La quinoïdine du commerce est un mélange de résines, de matières colorantes et d'une base nouvelle, la *quinidine*.

La quinidine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, qui s'effleurissent au contact de l'air en devenant opaques. Cette base fond à 160° et se prend par le refroidissement en une masse diaphane, d'un aspect résineux. Elle se dissout dans 1500 parties d'eau froide, dans 750 parties d'eau bouillante, dans 90 parties d'éther, dans 45 parties d'alcool froid et dans 3,7 parties d'alcool bouillant. La disso-

lution alcoolique de la quinidine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (MM. Henry et Delondre.)

Les sels de quinidine présentent beaucoup d'analogie avec les sels de quinine ; ils se colorent en vert bleuâtre lorsqu'on les traite successivement par le chlore et l'ammoniaque. L'oxalate, l'acétate et le tartrate de quinidine sont plus solubles que les sels de quinine correspondants ; le chlorhydrate et l'azotate sont moins solubles. (M. Van Heijningen.)

QUINICINE. $C^{20}H^{12}AzO^2$.

Cet alcaloïde est amorphe, d'un aspect résineux, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il dévie à droite la lumière polarisée et possède des propriétés fébrifuges. On le produit en chauffant pendant trois ou quatre heures, à la température de 120°, un mélange de sulfate de quinine humide et d'acide sulfurique ordinaire. (M. Pasteur.)

CINCHONINE. $C^{20}H^{12}AzO$ (1).

C^{20}	1500,00	77,92
H^{12}	150,00	7,79
Az.	175,00	9,99
O	100,00	4,30
	1925,00	100,00

La formule de la cinchonine présente, avec celle de la quinine, un rapprochement curieux ; on voit, en effet, que ces deux bases ne diffèrent que par 1 équivalent d'oxygène.

Propriétés.

La cinchonine cristallise en gros prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière ; elle est presque sans saveur, à peine soluble dans l'eau bouillante ; lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle fond et se volatilise sans se décomposer ; elle cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool : cette propriété la distingue de la quinine. Les dissolutions de cinchonine dévient à droite le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. Bouchardat.)

Quand on chauffe la cinchonine en présence de l'acide sulfurique concentré et de l'oxyde puce de plomb, elle se convertit en une substance

(1) Quoique volatile, la cinchonine a été placée parmi les alcalis fixes, afin de laisser en un seul groupe toutes les bases qui existent dans les quinquinas.

rouge (*cinchonétine*), dont la nature n'est pas encore bien connue. (M. E. Marchand.)

Lorsqu'on traite par le chlore ou le brôme une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate de cinchonine, une certaine quantité d'hydrogène peut être remplacée par une quantité équivalente de chlore ou de brôme : on obtient ainsi deux nouveaux alcalis chlorés ou bromés :

La cinchonine chlorée.	$C^{20}H^{11}AzO,Cl.$
La cinchonine bromée.	$C^{20}H^{11}AzO,Br.$

La cinchonine chlorée se combine avec l'acide bromhydrique, et la cinchonine bromée avec l'acide chlorhydrique : il se forme ainsi deux corps qui sont à la fois *iscmères* et *isomorphes*, et qui ne sont pourtant pas identiques, car la potasse sépare de l'un de ces sels de la cinchonine chlorée et de l'autre la cinchonine bromée. On a proposé d'exprimer les relations de cet ordre par le nom d'*isoméro-morphisme.*

Pour isoler la cinchonine chlorée, on traite son chlorhydrate par l'ammoniaque : la base forme alors un dépôt léger et floconneux qui, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise en aiguilles microscopiques.

(M. Laurent.)

L'iode forme avec la cinchonine un composé jaune et amorphe $C^{20}H^{12}AzO,I$, qui a reçu le nom d'*iodocinchonine.* (Pelletier.)

La cinchonine, distillée en présence de la potasse caustique, fournit une grande quantité de quinoléine.

L'iodure de méthylène réagit sur la cinchonine et produit un sel particulier, l'*iodhydrate de méthylcinchonine*, qui, traité par l'oxyde d'argent, donne une base organique nouvelle, la *méthylcinchonine.* (M. Stahlschmidt.)

La cinchonine est moins fébrifuge que la quinine.

Extraction.

On peut obtenir la cinchonine en traitant immédiatement le quinquina gris; mais ordinairement cette base est mélangée avec de la quinine. Pour séparer ces deux bases on les transforme en sulfates, on évapore leur dissolution : le sulfate de quinine cristallise en premier lieu. On précipite la liqueur par l'ammoniaque, et l'on fait cristalliser la cinchonine dans l'alcool.

Pour séparer la quinine de la cinchonine, on emploie aussi l'éther, qui ne dissout pas cette dernière base.

SELS DE CINCHONINE.

Les sels de cinchonine sont amers et présentent beaucoup d'analogie avec les sels de quinine. Ils dévient à droite la lumière polarisée.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les formules des principaux sels de cinchonine :

Chlorhydrate de cinchonine. .	$C^{20}H^{12}AzO,HCl$.
Bichlorhydrate de cinchonine.	$C^{20}H^{12}AzO,(HCl)^2$.
Iodhydrate de cinchonine. . .	$C^{20}H^{12}AzO,HI,HO$.
Azotate de cinchonine.	$C^{20}H^{12}AzO,AzO^5,HO$.
Bisulfate de cinchonine	$C^{20}H^{12}AzO,2SO^3,4HO$.
Sulfate de cinchonine.	$C^{20}H^{12}AzO,SO^3,3HO$.
Chlorate de cinchonine	$C^{20}H^{12}AzO,ClO^5,HO$.
Iodate de cinchonine	$C^{20}H^{12}AzO,IO^5,HO$.
Tartrate de cinchonine	$(C^{20}H^{12}AzO)^2,C^8H^4O^{10},3HO$.

CINCHONICINE. $C^{20}H^{12}AzO$.

Cet alcali prend naissance dans l'action de la chaleur sur le sulfate de cinchonine.

Il est visqueux, amer, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et dévie à gauche la lumière polarisée.

La cinchonicine peut être employée comme fébrifuge. (M. Pasteur.)

CINCHONIDINE. $C^{20}H^{12}AzO$.

La cinchonidine a été découverte par M. Winckler dans le quinquina de Maracaïbo.

Cette base est isomérique avec la cinchonine ; elle cristallise en prismes rhomboïdaux, inodores, d'une saveur amère, fusibles, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et assez solubles dans l'alcool. La dissolution alcoolique de la cinchonine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de cinchonidine et de potasse caustique, il se produit une huile jaunâtre qui présente tous les caractères de la quinoléine.

Les sels de cinchonidine se dissolvent dans l'eau et l'alcool ; ils sont précipités de leurs dissolutions par les alcalis, les carbonates alcalins, le phosphate de soude, les bichlorures de mercure et de platine.

Le tannin les précipite également.

La cinchonidine s'extrait du quinquina comme la quinine.

ARICINE. $C^{20}H^{12},AzO^3$. (**CINCHOVATINE.**)

C^{20}	1500,00	70,58
H^{12}	150,00	7,05
Az	175,00	8,23
O^3	300,00	14,14
	2125,00	100,00

Cette base contient la même proportion de carbone, d'hydrogène et d'azote que la quinine et la cinchonine, et ne diffère de ces dernières que par l'oxygène.

Les partisans des radicaux organiques pourraient considérer les trois bases retirées des quinquinas (*quinine*, *cinchonine* et *aricine*) comme provenant de l'oxydation d'un même radical. Toutefois les trois oxydes de ce radical ne seraient pas soumis aux lois que suivent les oxydes métalliques dans la formation des sels, car, en considérant la quinine comme étant un bi-oxyde, et l'aricine comme un tri-oxyde du radical commun $C^{20}H^{12}Az$, la première de ces bases devrait prendre pour former des sels deux fois et la seconde trois fois autant d'acide que le protoxyde $(C^{20}H^{12}Az)O$, qui est la cinchonine; tandis qu'au contraire elles prennent moins d'acide que la cinchonine.

L'aricine est peu soluble dans l'eau ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther ; elle est très fusible et ne se volatilise pas : sous ce rapport, elle diffère complétement de la cinchonine.

Lorsqu'on traite l'aricine par l'acide azotique, elle prend une coloration verdâtre.

L'aricine peut se combiner avec les acides, et former des sels cristallisables peu étudiés jusqu'ici. Cette base est identique avec la *cinchovatine*, trouvée par M. Manzini dans l'écorce du *Cinchona ovata* ou *china* de Jaen.

On peut extraire du *China pitoxa* une base qui a été nommée *pitoxine*. Cette base n'est pas amère; elle fond vers 120°, et se sublime ensuite en aiguilles fines. (M. Peretti.)

M. Gruner a trouvé dans le quina de Carthagène une base cristalline.

Le *China nova* contiendrait aussi, d'après M. Gruner, un alcaloïde particulier.

M. Mill a désigné sous le nom de *blanquinine* un alcali organique qui existe dans l'écorce du *Cinchona ovifolia*.

M. Winckler a trouvé dans un quina de Para une base végétale qu'il a appelée *paricine*.

La *pseudoquinine*, découverte par M. Mengarduque, est un alcaloïde qui vient encore se placer ici.

Les quinquinas du commerce fournissent par kilogramme les quantités de sulfate de quinine et de cinchonine indiquées ci-après :

Quinquina calisaya (jaune)	30 à 40 grammes sulfate de quinine.
Quinquina gris de Loxa	12 à 16 grammes sulfate de cinchonine.
Quinquina gris de Lima	11 à 12 grammes sulfate de cinchonine.
Quinquina rouge vif	15 à 16 grammes sulfate de quinine. 8 à 9 grammes sulfate de cinchonine.
Quinquina rouge pâle	12 grammes sulfate de quinine. 8 grammes sulfate de cinchonine.
Quinquina Carthagène spongieux. . . .	3 à 4 grammes sulfate de cinchonine.

SOLANINE. $C^{84}H^{68}AzO^{28}$.

Cette base a été découverte par M. Desfosses dans la pomme de terre, particulièrement dans les germes de cette plante ; elle existe dans la douce-amère, et probablement dans d'autres solanées.

Elle se dépose d'une dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires aplatis ; sa saveur est âcre, amère et nauséabonde. Elle agit sur l'économie animale comme tous les poisons narcotiques. Sa réaction est faiblement alcaline. Elle forme, avec plusieurs acides, et principalement avec l'acide sulfurique, des sels cristallisés.

ALCALIS DES STRYCHNÉES.

STRYCHNINE. $C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8}$.

C^{44}	3300,00	69,47
H^{24}	300,00	6,31
Az^{2}	350,00	7,36
O^{8}	800,00	16,86
	4750,00	100,00

La strychnine a été isolée pour la première fois, en 1818, par Pelletier et Caventou. D'après ces chimistes, la strychnine serait ordinairement combinée dans les végétaux avec un acide particulier qu'ils ont nommé *acide igasurique*, mais qui pourrait bien être l'acide lactique.

Propriétés.

La strychnine cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est métallique et d'une amertume insupportable. Une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{600000}$ de strychnine, possède encore une saveur caractéristique. Cette base n'est ni fusible, ni volatile ; elle est à peine soluble dans l'eau ; elle exige pour se dissoudre 2500 parties d'eau bouillante et 7000 parties d'eau froide. La strychnine est peu soluble dans l'alcool et l'éther ; la dissolution alcoolique de la strychnine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Lorsqu'on distille la strychnine en présence d'une dissolution concentrée de potasse, il se produit de la quinoléine.

On doit considérer la strychnine comme une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse ; elle exerce une action stimulante sur la moelle épinière et produit des attaques de tétanos. La strychnine est employée en médecine dans certains cas de paralysie, à la dose d'un douzième de gramme.

Les sels de strychnine, qui sont plus solubles que la strychnine, sont aussi plus vénéneux.

La réaction suivante est caractéristique pour la strychnine. Cette base, arrosée avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur ou mêlé de composés nitreux, ne change pas de couleur ; mais si l'on ajoute au mélange la plus petite quantité d'acide plombique (oxyde puce de plomb), la liqueur prend aussitôt une belle couleur bleue qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur (M. Marchand). Une dissolution de strychnine dans l'acide sulfurique, à laquelle on ajoute du bichromate de potasse, produit sur le champ une liqueur violette d'une teinte beaucoup plus vive qu'avec l'acide plombique. (M. Otto.)

La strychnine peut former avec les acides des sels parfaitement cristallisés. On connaît même le carbonate de strychnine. Elle forme avec le chlorure de platine un sel double représenté par $C^{44}H^{24}Az^2O^8,HCl,PtCl^2$.

Quand on traite la strychnine par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, on peut transformer cette base en un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide strychnique*.

L'acide strychnique présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Plusieurs strychnates ont été obtenus à l'état cristallin. (M. Rousseau.)

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de strychnine, la liqueur se trouble et dépose des flocons blancs de *strychnine trichlorée* $C^{44}H^{21}Az^2O^8,Cl^3$. (Pelletier.)

Une solution chaude de chlorhydrate de strychnine, traitée par le chlore, donne une liqueur qui, filtrée et additionnée d'ammoniaque, laisse déposer de la *strychnine chlorée* $C^{44}H^{23}Az^{2}O^{8},Cl$. (M. Laurent.)

En faisant réagir du brôme sur une dissolution concentrée de chlorhydrate de strychnine, et en versant dans la liqueur ainsi obtenue de l'ammoniaque, on produit un précipité blanc, soluble dans l'alcool, et qui se combine avec l'acide chlorhydrique : c'est la *strychnine bromée*. (M. Laurent.)

La strychnine triturée avec de l'iode se convertit en *strychnine iodée*, qui a pour formule : $4(C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8}),I^{6}$. (Pelletier.)

État naturel. — Extraction.

La strychnine est presque toujours accompagnée d'une autre base, la *brucine*. Elle existe dans plusieurs genres de strychnées : on la trouve dans la noix vomique, la fève Saint-Ignace, le bois de couleuvre. On a rencontré cette base dans une préparation vénéneuse qui porte le nom d'*upas tieuté*, dont se servent les Indiens de la province de Caracas pour empoisonner leurs flèches.

Préparation.

On prépare la strychnine en faisant bouillir de la noix vomique avec de l'eau acidulée ; on filtre et l'on précipite la liqueur par de la chaux : le précipité est un mélange de strychnine et de brucine. On le reprend par l'alcool, qui, par une évaporation convenable, laisse cristalliser la strychnine et retient la brucine en dissolution.

Pour retirer la strychnine de la fève de Saint-Ignace, on râpe cette substance, et après l'avoir épuisée par l'éther, on la traite par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique, soumis à l'évaporation, laisse une substance amère qui, décomposée par la potasse, donne de la strychnine pure.

On a proposé aussi d'épuiser la noix vomique par l'alcool, d'enlever au moyen de l'acétate de plomb les matières colorantes et les substances grasses contenues dans l'extrait alcoolique, et d'ajouter dans la liqueur filtrée de la magnésie qui précipite la strychnine et la brucine. Ces deux bases sont reprises par l'alcool qui, soumis à l'évaporation, dépose des cristaux brillants de strychnine. (Wittstock.)

BRUCINE. $C^{46}H^{26}AzO^2O^8,8HO$.

C^{46}	3450,00	70,05
H^{26}	325,00	6,59
Az^2	350,00	7,10
O^8	800,00	16,26
	4925,00	100,00

La découverte de la brucine est due à Pelletier et Caventou.

Pour séparer la strychnine de la brucine, on se fonde sur la solubilité de cette dernière base dans l'alcool.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhomboïdale ; elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine ; elle se dissout dans 500 parties d'eau bouillante et 800 d'eau froide.

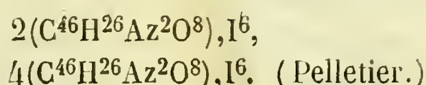
Elle est insoluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool. La dissolution alcoolique de la brucine dévie à gauche la lumière polarisée.

La brucine est moins vénéneuse que la strychnine ; on la distingue, du reste, facilement de cette dernière base : elle est, en effet, colorée en rouge de sang par l'acide azotique. Cette liqueur rouge devient violette par l'action du chlorure d'étain. La brucine peut aussi prendre une teinte bleue sous l'influence du brôme.

L'acide azotique, agissant sur la brucine, donne naissance à de l'éther azoteux (M. Gerhardt). La formation de cet éther est accompagnée de celle d'une matière d'un rouge orangé, cristallisable, appelée *cacothéline* (M. Laurent). D'après M. Liebig, le liquide volatil produit par l'action de l'acide azotique sur la brucine ne serait pas de l'éther nitreux. Ce point curieux de l'histoire des éthers et des alcalis végétaux n'est donc pas encore définitivement éclairci.

En traitant une solution aqueuse de sulfate de brucine par de l'alcool bromé, et précipitant par l'ammoniaque la liqueur ainsi obtenue, il se forme un dépôt de *brucine bromée* $C^{46}H^{25}Az^2O^8Br$. (M. Laurent.)

L'iode réagit sur la brucine et donne naissance à deux composés iodés qui ont pour formules :



$$2(C^{46}H^{26}Az^2O^8),I^6,$$
$$4(C^{46}H^{26}Az^2O^8),I^6.$$ (Pelletier.)

IGASURINE.

L'igasurine a été découverte par M. Desnoix dans la noix vomique.

Cette base cristallise en prismes incolores, d'un éclat soyeux. Elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine et la brucine ; elle se dissout dans 200 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante.

L'igasurine est peu soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool. Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle fond en perdant son eau de cristallisation. L'acide azotique la colore en rouge de sang. L'igasurine est presque aussi vénéneuse que la strychnine.

Les sels d'igasurine sont généralement solubles et cristallisables ; leurs dissolutions donnent des précipités abondants par les alcalis, le bicarbonate de soude, le bichlorure de platine et le tannin.

On obtient l'igasurine en évaporant les eaux mères qui proviennent de la préparation de la strychnine et de la brucine.

BASES DU PEGANUM HARMALA.

Les graines du *Peganum harmala* contiennent, suivant M. Fritzsche, deux alcalis végétaux : l'*harmaline*, qui avait été découverte dans ces graines par M. Gœbel, et l'*harmine*.

HARMALINE. $C^{27}H^{14}Az^{2}O^{2}$. — HARMINE. $C^{27}H^{12}Az^{2}O^{2}$.

A l'état de pureté, l'harmaline est incolore. Cette base cristallise en paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, très solubles dans l'alcool bouillant.

L'harmaline, soumise à l'action de la chaleur, fond en répandant des vapeurs blanches. Sous l'influence des agents d'oxydation, elle se transforme en une base d'une belle couleur rouge pourpre, que M. Gœbel avait appelée *harmala*, et que M. Fritzcshe a désignée sous le nom de *porphyrharmine*.

La phorphyrharmine se produit aussi par la réaction lente de l'alcool sur les graines du peganum.

Lorsqu'on traite l'harmaline par de l'acide azotique bouillant, d'une densité de 1,40, on obtient un alcaloïde nouveau, la *nitroharmine* $C^{27}H^{13}(AzO^{4})Az^{2}O^{2}$.

La nitroharmine présente l'aspect d'aiguilles jaunâtres, qui sont insipides, à peu près insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant. Cette base forme avec l'iode une combinaison cristalline, la *nitroharmine iodée*, qui a la composition suivante : $C^{27}H^{13}(AzO^{4})Az^{2}O^{2},I^{2}$.

L'acide cyanhydrique se combine directement avec l'harmaline, et forme une base nouvelle, l'*hydrocyanharmaline* $C^{27}H^{14}Az^{2}O^{2},CyH$.

L'hydrocyanharmaline se prépare en dissolvant à chaud de l'harmaline dans de l'acide cyanhydrique étendu d'alcool. Elle est très peu stable et a beaucoup de tendance à se décomposer en acide cyanhydrique et en harmaline. Cependant, à l'état cristallisé, elle ne s'altère pas au contact de l'air. (M. Fritzsche.)

Quand on fait dissoudre à chaud de la chrysoharmine dans de l'alcool saturé d'acide cyanhydrique, la liqueur dépose par le refroidissement des aiguilles brillantes de *nitrocyanharmaline* $C^{27}H^{13}(AzO^4)Az^2O^2,CyH$. (M. Fritzsche.)

Pour obtenir l'harmaline, on traite les graines du peganum par de l'eau salée aiguisée d'acide sulfurique ; on fait ainsi passer l'harmaline et l'harmine à l'état de chlorhydrates, qui se précipitent. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau salée, puis on le fait dissoudre dans l'eau pure. La liqueur est traitée par le charbon, qui la décolore. On obtient ainsi une solution qu'on précipite à 60° ou 80° par l'ammoniaque. Ce réactif n'est ajouté que successivement, et la différence de solubilité entre l'harmaline et l'harmine permet de séparer ces deux bases.

On purifie chacune des bases séparément en les faisant passer à l'état de chlorhydrates, en ayant soin de laisser la base en excès : la matière colorante reste avec la partie de l'alcaloïde qui n'a pas été dissoute dans l'acide chlorhydrique.

Les sels d'harmaline sont généralement solubles et cristallisables. M. Fritzsche a analysé le chlorhydrate, le chloroplatinate, le bromhydrate, le cyanhydrate, le sulfate, le phosphate, le bichromate d'harmaline. L'harmaline existe dans les graines du peganum à l'état de phosphate.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution aqueuse de sulfate d'harmaline, et qu'on y verse de l'acide azotique concentré, on obtient un précipité qui est le sulfate d'une base nouvelle, la *chrysoharmine* $C^{27}H^{13}(AzO^4)Az^2O^2$.

La chrysoharmine cristallise en aiguilles d'un beau jaune d'or. Elle est fusible, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les liqueurs alcalines. L'acide azotique la convertit en *nitroharmine*.

Le bichromate d'harmaline, chauffé au-dessus de 120°, se change en *harmine* $C^{27}H^{12}Az^2O^2$. Sous l'influence de la chaleur, un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'alcool, auquel on a ajouté un peu d'acide azotique, transforme directement l'harmaline en harmine.

L'harmine cristallise en aiguilles incolores ; elle est presque insoluble dans l'eau, très peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Les sels de harmine sont incolores; leurs dissolutions paraissent bleuâtres quand elles sont étendues, et jaunes lorsqu'elles sont concentrées.

Voici les formules des principaux sels de harmine :

Chlorhydrate de harmine. .	$C^{27}H^{12}Az^2O^2,HCl,4HO$.
Chloroplatinate de harmine.	$C^{27}H^{12}Az^2O^2,HCl,PtCl^2$.
Sulfate de harmine	$C^{27}H^{12}Az^2O^2,SO^3,3HO$.
Bisulfate de harmine	$C^{27}H^{12}Az^2O^2,(SO^3)^2,2HO$.
Bi-oxalate de harmine . . .	$C^{27}H^{12}Az^2O^2,(C^2O^3)^2,4HO$.

BÉBÉERINE. $C^{35}H^{20}AzO^{6}$.

M. Rodie a prouvé, le premier, que l'écorce de bebeeru contient un principe basique dont le sulfate peut être employé contre les fièvres intermittentes. M. Maclagan a repris cette étude et a trouvé dans cette écorce deux bases, dont l'une, la *bébéerine*, est soluble dans l'éther, et dont l'autre, la *sépéerine*, est insoluble dans ce réactif.

La bébéerine est amorphe, de couleur jaune-citron. Elle présente une réaction alcaline très prononcée.

BERBÉRINE. $C^{42}H^{18}AzO^{9}$.

Cette base a été découverte par MM. Buchner etHerberger. M. Fleitmann a constaté le premier ses propriétés alcalines. Elle constitue la matière colorante de l'épine-vinette.

La berbérine, déposée de sa dissolution aqueuse, présente l'aspect d'aiguilles jaunes déliées. Elle fond à 120° et ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi par les acides. Les sels de berbérine sont jaunes, cristallisables et inaltérables au contact de l'air.

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS LIQUIDES ET VOLATILS.

CONINE. $C^{16}H^{16}Az$.

C^{16}	1200,00	76,19
H^{16}	200,00	12,69
Az	175,00	11,12
	1575,00	100,00

La conine a été découverte par Gieseke et étudiée plus tard par M. Geiger et par M. Ortigosa. Cette base se trouve dans toutes les parties de la ciguë. On peut l'extraire des semences, des feuilles et des tiges de cette plante; il est à remarquer toutefois que la ciguë desséchée ne donne pas de conine.

La conine est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau ; sa densité est de 0,89 ; elle a une odeur pénétrante et désagréable ; elle bout à 170°; elle se résinifie lorsqu'on l'expose au contact de l'air ; elle est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. La conine est très vénéneuse, elle agit instantanément sur l'économie animale à la dose de 1/8 de gramme.

Le chlore et le brôme attaquent la conine et donnent naissance à des composés cristallisables.

Sous l'influence du gaz acide chlorhydrique, la conine prend une teinte d'un beau rouge pourpre, qui passe lentement au bleu indigo.

L'acide azotique concentré convertit la conine en acide butyrique.

La conine précipite les sels de peroxyde de fer, de protoxyde d'étain et de mercure, l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre. Elle forme avec le sulfate d'alumine un sel double cristallisé en octaèdres.

L'éther iodhydrique réagit sur la conine et produit un *iodhydrate d'éthylconine* qui, traité par la potasse, donne l'*éthylconine* $Az(C^{16}H^{15},C^4H^5)$.

On connaît également la *méthylconine* $Az(C^{16}H^{15},C^2H^3)$, l'*oxyde d'éthylméthylconylammonium hydraté* $Az(C^{16}H^{14},C^4H^5,C^2H^3)O,HO$, et l'*oxyde hydraté de diéthylconylammonium* $Az(C^{16}H^{14},C^4H^5,C^4H^5)O,HO$. (MM. Kékulé et Planta.)

La conine, mise en contact avec l'éther cyanhydrique, se transforme en une urée composée. (M. Wurtz.)

Les sels de conine sont âcres, incristallisables et vénéneux. On devrait les employer en pharmacie pour remplacer les extraits de ciguë, qui s'altèrent avec tant de facilité.

La conine se prépare ordinairement en distillant les semences de ciguë avec de la potasse; la liqueur qui passe à la distillation contient un mélange de conine et d'ammoniaque; on la sature par l'acide sulfurique et l'on traite le sel par l'alcool froid, qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose ce sulfate par la potasse, qui détermine la séparation de la conine: on peut alors distiller la liqueur ou la traiter par l'éther, qui dissout cette base.

TABAC.

Plusieurs motifs nous engagent à entrer, au sujet du tabac, dans des détails assez étendus. Le tabac constitue, pour six départements de la France, un produit de 10 millions de kilogrammes valant 8 millions de francs; sa fabrication occupe sept mille ouvriers, et rapporte à l'État 86 millions; elle est d'ailleurs généralement peu connue : ce n'est pas que la régie fasse un secret de ses procédés, mais des raisons d'économie bien entendue l'ont portée à substituer un petit nombre de vastes établissements aux nombreuses manufactures existant avant le monopole. Au point de vue chimique, enfin, le tabac est une des plantes les plus intéressantes; on y trouve une énorme proportion de cendres (21 pour 100), une base organique dont la quantité s'élève quelquefois à 8 pour 100, des acides organiques en forte proportion, beaucoup de matières végéto-animales; le tabac offre d'ailleurs pendant sa fabrication un phénomène de fermentation des plus remarquables.

Le tabac touche donc également à l'agriculture, à la chimie et à l'industrie.

Nous dirons d'abord quelques mots de la culture du tabac ; nous donnerons ensuite l'analyse des travaux de chimie dont le tabac a été l'objet, et nous terminerons par quelques notions sur sa fabrication.

CULTURE DU TABAC.

La culture du tabac est répandue dans un grand nombre de pays à climat tempéré ou chaud : la France, la Hollande, la Hongrie, la Turquie, l'Égypte, l'Asie Mineure, la Chine, l'Amérique du Nord, l'Amérique du Sud, en produisent des qualités extrêmement variées. Le tabac demande, sans doute à cause de la forte proportion de ses cendres, des terrains riches ou fortement engraissés. Aussi sa culture a-t-elle admirablement réussi dans l'Amérique du Nord, qui offre, le long de ses rivières, des terrains formés de dépôts récents d'alluvions entraînés par les eaux pluviales, très riches en potasse, et, sur les versants de ses montagnes, des terrains calcaires très propices à la culture des tabacs légers du Maryland.

Les soins agricoles dont nous avons à parler, quoique variant d'un pays à un autre, ont cependant assez de similitude entre eux pour qu'il nous suffise d'indiquer ceux qu'on observe aux États-Unis, pays de la plus grande production.

Le tabac est une plante annuelle, semée en couche, et transplantée dans les plantations quand elle a acquis un développement suffisant. Les semailles s'exécutent à la fin de mars. Quand la terre est vierge, on choisit une exposition au sud, où elle soit un peu légère ; on brûle les broussailles de manière à obtenir un cercle de 10 mètres de rayon, au centre duquel on établit la couche, après avoir pulvérisé la terre, à une profondeur de 8 centimètres. On sème le contenu d'une cuiller à café pour 13 mètres carrés, puis on couvre la couche de broussailles qu'on enlève après les gelées. Au bout de deux mois, les plants sont assez forts pour être transplantés. Le sol de la plantation est en général ondulé, exposé au sud-est ; dans les terrains vierges, on se contente de l'assortir avant de planter. Cela suffit pendant les quatre premières récoltes, après lesquelles le labour doit être plus profond, la division du terrain plus parfaite : les terres cultivées depuis longtemps doivent subir deux labours de mars à avril.

La plantation est simple ou double entre deux gros sillons. Les cultivateurs soigneux préfèrent diviser leur terrain par des sillons perpendiculaires et obtenir ainsi des pyramides de 70 à 110 centimètres de base, au sommet de chacune desquelles se trouve un plant : les tabacs seront d'autant plus forts et corsés que les plants auront été plus distancés. La plantation exige des soins continus ; il faut donner de l'air avec la charrue, puis avec le scarificateur : le dernier labour ne se fait que pen-

dant la chaleur du jour. Pendant leur croissance, les plants sont sensibles à plusieurs accidents qui rendent la culture du tabac une des plus difficiles. Les vents, le froid, les brouillards, les ardeurs du soleil les affectent également ; ils peuvent encore être détruits par une sorte de chenille qui atteint, au bout de deux semaines, la grosseur de l'index.

Six semaines avant la récolte, on *pare*, c'est-à-dire on arrache les feuilles à 15 ou 20 centimètres du sol, et l'on *écime*, c'est-à-dire, on coupe la tige à la hauteur de 65 à 90 centimètres, de manière à laisser huit, dix, quinze ou vingt feuilles seulement, dont les quatre premières sont les plus belles. Plus l'écimage est retardé, plus le tabac est léger ; après l'écimage, on ébourgeonne deux fois.

Le moment de la récolte est venu, quand les feuilles se couvrent de taches jaunes, s'affaissent et laissent suinter la gomme. On choisit pour faire la récolte un jour où la terre n'est point humide, et où le soleil n'est pas trop ardent. On coupe soit les tiges, soit les feuilles seulement ; on les laisse au soleil assez de temps pour les faner, mais pas assez pour qu'elles s'échauffent ; puis on les soustrait aux rayons solaires en les réunissant en tas, la pointe en dedans. C'est en cet état qu'on les transporte sous des hangars ouverts, où se fait l'*étendage*. Le tabac est enfourché de différentes façons sur des perches ou des baguettes, et exposé à l'air durant deux jours au moins ; après ce temps il entre aux séchoirs, qui sont de grandes chambres construites avec des planches, de 9 mètres de long sur 5 de large, contenant six foyers espacés de 1/2 mètre, dans lesquels on entretient une température progressive durant cinquante-cinq heures au maximum. Pour les tabacs supérieurs, on emploie de préférence des séchoirs à air libre.

Les feuilles demeurent suspendues dans les séchoirs jusqu'en février. A cette époque, on opère le dépouillement des tiges et le triage ; puis on réunit les feuilles en *manoques* de 10 à 12, et l'on .en forme des masses recouvertes de planches légèrement pressées. En cet état, elles se conservent assez bien. Si elles viennent à s'échauffer, on arrête la *suée* en leur donnant de l'air par le *battage*, opération qui consiste à battre les manoques les unes contre les autres.

L'*emboucautage*, ou mise en *boucauts*, s'exécute à des époques indéterminées, au moyen de presses grossières.

Nous donnerons ici quelques indications sur les caractères physiques des tabacs employés par la régie. Les tabacs sont classés en quatre séries : les tabacs exotiques, les tabacs du Levant, les tabacs d'Europe et les tabacs indigènes.

Parmi les tabacs exotiques, il faut citer ceux d'Amérique. Le *virginie*, gras, corsé, très aromatique, est précieux pour la fabrication de la poudre. Le *kentucky*, moins gras, moins fort, d'un grand feuillage ; sa nature le rend propre à des fabrications fort différentes. Le *maryland* est léger.

odorant, à grandes feuilles : il est exclusivement employé pour la fabrication des tabacs à fumer ; le *havane* est sans égal pour les cigares ; le *java* est également consacré à la confection des cigares : il est d'une odeur qui rappelle le poivre ; le *chine* est un tabac très fin, très léger, mais de goût fort médiocre, à en juger du moins par les feuilles que reçoit la régie.

Les tabacs du Levant rendent peu de services ; leur emploi est très restreint ; ils ont un petit feuillage. Ils sont légers, possèdent un goût fade et une odeur de miel.

Sous le nom de tabacs d'Europe, on comprend le *tabac de Hollande* (amer fort), qui est excellent pour la poudre, à laquelle il donne beaucoup de force. On l'emploie surtout pour la fabrication de la poudre étrangère pour corriger le goût du virginie, qui est un peu trop fade. Les tabacs de Hongrie sont de deux espèces : le *debretzin*, employé pour cigares, et le *szeghedin*, doué d'une odeur de morue. Ce dernier est peu utile, il n'entre que dans la composition du tabac à fumer.

Les tabacs indigènes sont : le *lot*, qui est fort, corsé, à feuillage assez grand, doué d'une odeur de cacao ; il rend de très bons services dans la fabrication de la poudre, à laquelle il donne beaucoup de montant.

Le *lot-et-garonne*, qui est de même genre que le lot, mais moins estimé.

Le *nord*, qui est fort et corsé, offrant des feuilles longues et étroites. Ce tabac est très ammoniacal ; c'est un des bons tabacs pour la poudre.

Le *pas-de-calais* ressemble aux tabacs précédents, mais il est moins fort, ce qui permet de le ranger parmi les tabacs à fumer.

L'*alsace*, tabac léger, à feuilles larges, à tissu fin.

Enfin l'*ille-et-vilaine*, tabac à grosses côtes, d'un tissu épais et spongieux, moisissant facilement ; il rend peu de services.

EXAMEN CHIMIQUE DU TABAC.

Vauquelin est le premier chimiste qui ait examiné le tabac avec soin. Il opérait sur des feuilles vertes, les pilait dans un mortier, recueillait le suc exprimé à travers une toile fine et le filtrait pour en séparer les matières vertes en suspension.

Ce suc était acide. Soumis à l'ébullition, il donnait un abondant précipité d'albumine. Traité ensuite par l'acétate neutre de plomb, il fournissait un volumineux précipité soluble dans l'acide acétique, ce qui fit soupçonner à Vauquelin l'existence de l'acide malique dans le tabac. En effet, en traitant par l'hydrogène sulfuré le précipité filtré et lavé, concentrant la liqueur et reprenant par l'alcool, il obtint, d'une part, un dépôt de malate de chaux, de l'autre, une dissolution d'un acide qui, purifié, offrait les caractères alors connus de l'acide malique.

Vauquelin constata, en outre, l'existence d'un principe âcre, dont l'odeur excitait la toux et le larmoiement, et se répandait lorsqu'il chauffait de l'extrait de tabac très concentré. Il vit que la présence de l'ammoniaque augmentait cette odeur, tandis que celle des acides la rendait presque nulle.

Depuis Vauquelin, on a peu étudié le tabac vert, mais on l'a examiné tel qu'il est livré à la régie, c'est-à-dire mûr et à peu près desséché.

Le tabac donne à la distillation de l'acide butyrique, du butyrate d'ammoniaque et des huiles particulières que les alcalis transforment en acide butyrique et en plusieurs autres huiles d'ailleurs mal connues. (M. Zeise.)

Les travaux qui ont fait connaître la nature des diverses substances contenues dans le tabac ont été exécutés en grande partie au laboratoire de la manufacture de Paris, où les expériences se continuent encore.

De l'ensemble de ces recherches, on doit conclure que le tabac renferme les corps suivants :

Bases minérales.
- Potasse.
- Chaux.
- Magnésie.
- Oxydes de fer et de manganèse.
- Ammoniaque.

Acides minéraux.
- Acide azotique.
- Acide chlorhydrique.
- Acide sulfurique.
- Acide phosphorique.

Autres corps minéraux.
- Silice.
- Sable.

Base organique.
- Nicotine.

Acides organiques.
- Acide malique.
- Acide citrique.
- Acide acétique.
- Acide oxalique.
- Acide pectique.
- Acide ulmique ?

Autres corps organiques.
- Résine jaune.
- Résine verte.
- Cire ou graisse.
- Matières azotées.
- Cellulose.

Nous donnerons ici le résumé des études qui ont été faites sur quelques-unes des substances que nous venons de citer.

NICOTINE. $C^{20}H^{14}Az^{2}$.

C^{20}	1500,00	74,07
H^{14}	175,00	8,64
Az^{2}	350,00	17,29
	2025,00	100,00

Historique.

Cette substance a été découverte par MM. Reimann et Posselt, étudiée par MM. Boutron et Henry, obtenue pure pour la première fois et analysée par M. Barral, et retrouvée depuis par M. Melsens dans la fumée de tabac. En dernier lieu, les propriétés de la nicotine ont été examinées avec le plus grand soin par M. Schlœsing, qui a donné un procédé pour la préparer en grande quantité, et qui a fait connaître en même temps une méthode ingénieuse pour la doser exactement dans toute espèce de tabac.

Propriétés.

La nicotine est un liquide incolore, tant qu'on le conserve dans des tubes bouchés, mais prenant peu à peu une couleur brune foncée quand il est exposé à l'air. Son odeur est âcre, sa saveur brûlante; sa densité est égale à 1,024. La nicotine est très vénéneuse; ses vapeurs sont si irritantes, qu'on a peine à respirer dans un appartement où l'on en a vaporisé une goutte. Sa densité de vapeur est égale à 5,607. (M. Barral.)

La nicotine se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses, les essences. Son point d'ébullition est à 250°.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

C'est un alcali puissant, neutralisant tous les acides, précipitant de leurs dissolutions les oxydes de presque tous les métaux; la nicotine n'est déplacée de ses combinaisons salines que par l'ammoniaque et les bases des deux premières sections, l'alumine exceptée.

Ses sels sont très déliquescents : quelques-uns, le tartrate, l'oxalate, le phosphate, cristallisent lentement dans un air sec : ces mêmes sels cristallisent mieux avec un excès d'acide. L'alcool les dissout; la plupart sont à peu près insolubles dans l'éther : cependant l'acétate s'y dissout en quantité notable.

La nicotine absorbe l'acide chlorhydrique sec, et tend alors à former des aiguilles cristallines; mais la combinaison est difficile, parce qu'il se forme à la surface de la nicotine une croûte qui protége les portions d'alcali non attaqué. A chaud, la nicotine absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se colore en rouge.

Le chlore convertit la nicotine en un produit cristallisable qui est encore peu connu.

En mélangeant des dissolutions éthérées d'iode et de nicotine, on obtient un composé nouveau, l'*iodo-nicotine* $2(C^{20}H^{14}Az^{2}),I^{6}$, qui cristallise en aiguilles d'un rouge de rubis. (M. T. Wertheim.)

L'éther iodhydrique de l'alcool forme avec la nicotine une combinaison solide qui, décomposée par l'oxyde d'argent humide, donne une base correspondant par sa composition à l'oxyde de tétréthylammonium.

Une base analogue prend naissance dans l'action de l'iodure de méthylène sur la nicotine. (MM. Kékulé et Planta.)

En réagissant sur la nicotine, l'éther cyanique produit un composé cristallisable. (M. Wurtz.)

Lorsqu'on verse de la nicotine étendue d'eau dans une dissolution de bichlorure de mercure, il se forme un précipité blanc fort peu soluble : c'est un chlorure double. Si la nicotine a été légèrement sursaturée par de l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître des aiguilles cristallines résultant de la combinaison du chlorhydrate de nicotine avec le chlorure de mercure.

Quand on met la nicotine en contact avec du protochlorure de platine, on obtient deux composés nouveaux : 1° un sel rouge $C^{20}H^{14}Az^{2},(HCl)^{2},(PtCl)$, qui correspond au sel grenat d'aniline ; 2° un sel orangé qui a pour formule : $C^{20}H^{14}Az^{2},(HCl)^{4},(PtCl)^{2}$. (M. Raewsky.)

Exposée à l'air, la nicotine absorbe de l'humidité ; mais elle n'a pas beaucoup d'affinité pour l'eau, car elle la perd dans un air desséché par de l'acide sulfurique ; elle y perd également l'éther et l'ammoniaque qu'elle peut tenir en dissolution.

La nicotine est excessivement vénéneuse : une petite quantité de cette base suffit pour tuer instantanément un animal de forte espèce; son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide prussique.

L'équivalent de la nicotine, 2025, déduit de la capacité de saturation que présente cette base à l'égard de l'acide sulfurique, devrait, d'après M. Barral, être doublé : il deviendrait alors 4050, qui correspond à 4 volumes de vapeur et à la formule $C^{40}H^{28}Az^{4}$.

On avait émis l'opinion que la nicotine devait sa formation au traitement même que subit le tabac d'où on l'extrait. Les expériences de M. Schlœsing ont établi, au contraire, de la manière la plus nette, la préexistence de la nicotine dans le tabac.

Préparation.

Pour préparer la nicotine, on fait bouillir avec de l'eau des feuilles de tabac grossièrement hachées ; la dissolution est filtrée sur une toile, et concentrée jusqu'à consistance sirupeuse ; on traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 36°, qui forme un dépôt considérable de matières noires, et dissout les sels de nicotine en se colorant en brun. Après la décantation et la concentration de la liqueur, on la traite par une dissolution de potasse et on l'agite vivement avec de l'éther. La nicotine, éliminée par la potasse, se dissout dans l'éther avec d'autres matières jaunâtres. Pour la purifier, on la précipite de sa dissolution en y ajoutant peu à peu de l'acide oxalique en poudre : l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, forme au fond du vase une couche sirupeuse qu'on lave en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther pur. Il est facile d'en retirer ensuite la nicotine en renouvelant le traitement par la potasse et l'éther.

La dissolution éthérée de nicotine est distillée au bain-marie, puis transvasée dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec ; on l'expose, dans un bain d'huile, pendant un jour, à une chaleur de 140°, afin d'éliminer entièrement l'eau, l'éther et l'ammoniaque ; on élève ensuite la température à 180° : la nicotine passe alors goutte à goutte et parfaitement pure.

Ce procédé permet de retirer 400 grammes au moins de nicotine d'une dizaine de kilogrammes de virginie.

Quand on opère avec du tabac du Lot, on peut se dispenser du traitement par l'alcool ; car la dissolution aqueuse de ce tabac dépose, par la concentration, la majeure partie des matières étrangères, consistant surtout en malate de chaux et albumine noire.

On peut aussi retirer la nicotine du produit de la distillation des feuilles de tabac avec la potasse, en faisant dissoudre dans la liqueur distillée du sel marin, du carbonate de potasse, du chlorure de calcium, ou tout autre sel soluble qui détermine la séparation de la nicotine.

ACIDES DU TABAC.

Acide malique. — On extrait une grande quantité d'acide malique des feuilles de tabac, au moyen du procédé suivant. On épuise les feuilles par l'eau bouillante, et l'on traite la dissolution par un excès d'acétate neutre de plomb. Le précipité est volumineux, d'un jaune foncé ; on le lave à froid sur un filtre de flanelle, on le délaie dans de l'eau à 60°, et on le traite par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour précipiter tout le plomb : la liqueur est très acide. On la divise en deux parties égales,

dont l'une est neutralisée par du carbonate d'ammoniaque, et mêlée ensuite avec l'autre : enfin on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de vingt-quatre heures, elle dépose des prismes rhomboïdaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Le tabac est riche en acide malique : 1 kilogramme de virginie peut donner 40 à 50 grammes de malate acide d'ammoniaque. Pour extraire de ce sel l'acide malique, il suffit de précipiter la dissolution par l'acétate de plomb, de laver le précipité, de le décomposer par l'hydrogène sulfuré et de concentrer doucement jusqu'à consistance de sirop.

L'acide malique extrait du tabac est en tout point semblable à celui qui a été retiré des baies de sorbier. Sa distillation offre exactement les mêmes caractères et fournit les mêmes acides pyrogénés ; ses sels présentent les mêmes formes de cristaux et la même composition ; son sel de plomb se convertit semblablement en aiguilles cristallines dans une liqueur légèrement acide.

Acide citrique. — On a trouvé aussi dans le tabac des quantités notables d'acide citrique.

Pour démontrer l'existence de cet acide, on traite trois fois le jus de tabac par l'acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré ; par cette triple opération, la liqueur est débarrassée presque entièrement de toute matière colorante. On la concentre ensuite et on l'abandonne à elle-même pendant six semaines. Au bout de ce temps, on voit apparaître de petits cristaux durs et grenus : ces cristaux sont dissous dans l'alcool, pour les débarrasser d'une petite quantité de chaux qui les accompagne. Par une nouvelle cristallisation, on obtient des cristaux d'acide citrique qui jouissent de toutes les propriétés de cet acide : ils en ont la composition ; ils donnent un précipité blanc, grenu, lorsqu'on les sature par la chaux et qu'on fait bouillir la liqueur ; et enfin ils se convertissent, par la distillation, en acide aconitique, corps aisément reconnaissable à la propriété que possède le sel de chaux de se dissoudre à froid dans l'eau et de se précipiter à chaud. (M. Goupil.)

La présence de l'acide phosphorique et de l'acide malique rend la préparation de l'acide citrique, telle que nous l'avons décrite, longue et difficile. On réussit mieux en le retirant, par le même procédé, des eaux mères d'où l'on a extrait le bimalate d'ammoniaque.

On peut aussi épuiser par l'eau le tabac du Lot ou du Lot-et-Garonne, et évaporer la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Il se précipite pendant la concentration un mélange de citrate et de malate de chaux, souillés de matières azotées brunes. Après avoir lavé ce précipité, on le traite par l'acide sulfurique ; il se produit du sulfate de chaux qu'on enlève par la filtration, tandis que l'acide citrique et l'acide malique

restent dans la liqueur. On neutralise cette dissolution par de la chaux et on la fait bouillir ; un nouveau précipité se forme : il est moins coloré que le premier et contient une plus faible quantité de malate de chaux. En soumettant ce précipité aux traitements par l'acide sulfurique et la chaux, on obtient un citrate de chaux presque blanc, qu'un dernier lavage débarrasse complétement de malate. Le citrate de chaux, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide citrique.

Acide pectique. — L'acide pectique se rencontre dans le tabac à l'état de pectate de chaux. On l'extrait par la méthode suivante :

Le tabac, réduit en poudre, est épuisé par l'eau tiède. On le traite ensuite successivement par une dissolution alcaline contenant 1/15e de potasse caustique qui dissout les matières azotées de couleur brune, par une eau aiguisée d'acide chlorhydrique qui sépare la totalité de la chaux contenue dans le tabac, enfin par une dissolution de potasse étendue qui enlève l'acide pectique. La dissolution de pectate de potasse ainsi obtenue est toujours colorée par une petite quantité de matière azotée qui a échappé à l'action de la potasse. On la mélange avec son volume d'alcool à 36°. Le pectate de potasse se précipite sous la forme d'une gelée, entraînant avec lui une partie des matières colorées. On filtre la liqueur, on comprime le pectate et on le redissout dans l'eau tiède. Un second traitement par l'alcool donne un précipité moins coloré que le premier. Trois ou quatre traitements semblables suffisent pour purifier complétement le pectate de potasse. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide pectique, qu'on soumet à la dessiccation après l'avoir lavé avec de l'alcool.

L'analyse élémentaire de l'acide pectique retiré du tabac montre l'identité de cet acide avec celui que fournissent tant d'autres végétaux : il présente les mêmes propriétés ; la gelée qu'il produit a le même goût agréable et acide ; malgré son origine, on peut l'introduire sans danger dans les voies digestives.

Les côtes de tabac contiennent une plus forte proportion d'acide pectique que les feuilles ; l'acide qu'on en extrait est aussi plus pur, parce qu'elles renferment beaucoup moins de matières brunes.

La rigidité des feuilles de tabac doit être attribuée à la présence du pectate de chaux, qui remplit dans cette plante le même rôle que la pectose dans les fruits verts. L'analyse a montré, en effet, que les tabacs les moins souples sont précisément ceux qui contiennent les plus fortes proportions de pectate de chaux.

MATIÈRES AZOTÉES DU TABAC.

Les matières albumineuses découvertes par Vauquelin dans le tabac vert ne se retrouvent plus dans le tabac qui a jauni en se desséchant.

Les substances azotées extraites du tabac récolté et séché sont brunes ; on doit les considérer comme des produits de l'altération plus ou moins avancée des matières albumineuses.

Les substances azotées brunes du tabac se rapprochent beaucoup de l'acide ulmique par leurs propriétés. Elles sont insolubles dans l'eau, dans l'éther ; solubles dans la potasse, la soude, l'ammoniaque ; l'alcool se colore à leur contact ; elles forment avec les bases terreuses et tous les oxydes métalliques des combinaisons insolubles. Elles se dissolvent dans les malates, tartrates, citrates alcalins, et surtout dans les phosphates pour lesquels elles semblent avoir une affinité particulière. Pour les obtenir, on traite par une dissolution alcaline du tabac déjà épuisé par l'eau, et après avoir filtré la liqueur, on la neutralise par un acide.

Pour compléter autant que cela est possible ce que nous avons dit sur les substances qui composent le tabac, nous ferons connaître les procédés à l'aide desquels on est parvenu à les doser ; nous citerons en même temps quelques résultats des analyses exécutées au laboratoire de la manufacture de Paris.

Dosage des cendres. — Il nous paraît inutile de décrire les procédés fort connus à l'aide desquels on analyse les cendres d'un végétal ; nous citerons seulement quelques résultats.

Le tabac soumis à l'incinération laisse une proportion considérable de cendres :

Elle varie de 17 à 24 pour 100 pour les feuilles et les côtes séchées à 100° ;
— de 6 à 16 pour 100 pour les tiges ;
— de 5 à 14 pour 100 pour les racines.

Les côtes offrent tantôt plus, tantôt moins de cendres que leurs feuilles ; la différence n'est jamais très grande, elle est de 3 pour 100 au plus. Les tiges en renferment moins que les côtes, les racines moins que les tiges. La soude n'a jamais été rencontrée dans aucune partie de la plante, tandis que la potasse y est très abondante.

On trouve souvent des traces de manganèse ; le hollande en contient des quantités appréciables : aussi ses cendres sont-elles presque toujours verdâtres.

Les cendres ne renferment presque jamais d'alumine, bien que certaines espèces de tabac affectionnent les terrains argileux.

Les proportions de matières solubles varient beaucoup d'une espèce à l'autre, et même dans la même espèce, suivant le cru. Ainsi les cendres du maryland ont donné 41.5 pour 100 de matières solubles pour les

feuilles, et 70,8 pour 100 pour les côtes; les cendres du lot ont donné 23 pour 100 de matières solubles pour les feuilles et 34 pour les côtes. Les cendres des tiges du pas-de-calais, cru de Montreuil, contenaient 45,3 pour 100 de matières solubles, et celles des tiges du même tabac, cru de Saint-Omer, 29,8 seulement.

Les cendres de côtes sont les plus riches en matières solubles, et, par suite, en potasse, qui est principalement à l'état de carbonate. Viennent ensuite les cendres des feuilles écôtées, puis celles des tiges, et, en dernier lieu, celles des racines.

Des trois sels de potasse, sulfate, chlorure et carbonate, le premier est le moins abondant, surtout dans les côtes; les deux autres sont à peu près complémentaires dans les feuilles et les côtes, et présentent une somme qui représente de 75 à 80 pour 100 du poids des matières solubles.

La proportion du carbonate de chaux est considérable : elle varie de 30 à 60 pour 100 de cendres provenant de feuilles; elle est moindre dans les cendres des côtes correspondantes, moindre encore dans celles des tiges, et souvent très faible dans celles des racines.

Les cendres riches en carbonate de chaux sont pauvres en carbonate de potasse, et réciproquement.

La proportion de silice est variable. Ainsi, les feuilles en renferment un peu plus que les côtes ; la silice est abondante dans les racines : les cendres de racines en contiennent, en effet, jusqu'à 60 pour 100; elle entre dans les cendres des tiges pour une proportion de 4 à 30 pour 100; les cendres de feuilles en renferment de 2 à 8 pour 100, et les cendres de côtes, de 1 à 5 pour 100.

Le phosphate de chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, n'ont pas été dosés séparément : la somme de ces quatre substances est ordinairement peu élevée et fort variable.

Nous ferons suivre ces remarques de quelques nombres, choisis parmi les analyses de M. Beauchef.

NOMS des TABACS.	Parties de la plante.	Taux p. 100 de cendres	Matières solubles pour 100 de cendres.	Matières insolubles pour 100 de cendres.	ANALYSE DES CENDRES.					
					Sulfate de potasse.	Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium.	Silice.	Oxydes de fer, de magnésium, de manganèse, et phosphate de chaux.	Carbonate de chaux.
Virginie	Tiges. .	11,7	48,5	51,5	0	0	0	0	0	0
	Côtes. .	17,1	48,0	52,1	3,7	37,2	7,1	5,2	30,7	16,1
	Feuilles	18,3	34,9	65,1	9,1	21,8	4,2	5,2	19,3	43,6
Kentucky	Tiges. .	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Côtes. .	20,9	47,5	52,5	4,7	42,2	0,7	2,6	23,1	22,3
	Feuilles	18,7	45,8	54,2	11,2	33,9	0,7	4,6	8,3	41,1
Maryland	Tiges. .	10,3	33,4	66,6	5,3	71,4	6,7	0	0	0
	Côtes. .	18,3	70,8	29,2	5,7	64,1	0,9	1,2	10,5	19,3
	Feuilles	17,2	41,5	58,5	6,8	32,5	2,1	6,9	20,7	31,3
Lot	Tiges. .	16,5	55,1	44,9	8,4	25,3	21,4	10,3	26,1	8,5
	Côtes. .	23,3	34,0	66,0	2,8	0,4	31,5	4,3	22,0	39,8
	Feuilles	19,8	23,2	76,8	6,3	5,4	11,5	6,2	32,9	37,7
Lot-et-garonne	Tiges. .	10,6	47,7	52,3	6,5	18,2	23,0	8,3	25,4	17,6
	Côtes. .	22,2	45,9	54,1	4,8	0,0	41,1	3,4	10,5	40,2
	Feuilles	21,1	23,2	76,8	5,8	0,0	19,5	4,7	14,1	61,6
Nord	Tiges. .	14,2	37,3	62,7	11,6	1,1	24,0	19,5	20,8	21,4
	Côtes. .	20,2	39,3	60,7	11,8	3,8	23,7	4,1	25,7	30,9
	Feuilles	24,1	32,1	67,9	17,5	9,7	4,8	7,8	5,8	54,2
Pas-de-calais	Tiges. .	9,6	29,8	70,2	0	0	0	0	0	0
	Côtes. .	18,1	43,5	56,5	11,8	8,5	24,0	2,0	8,2	46,3
	Feuilles	18,2	35,9	61,1	12,3	10,4	13,2	5,1	16,8	42,2
Alsace	Tiges. .	8,1	49,9	50,1	8,6	17,6	23,5	5,8	15,8	28,3
	Côtes. .	22,3	49,6	50,4	11,7	11,4	26,6	1,3	13,4	35,9
	Feuilles	21,5	31,6	68,4	9,3	3,4	18,9	2,2	34,7	31,5
Ille-et-vilaine	Tiges. .	9,2	63,5	36,5	9,7	11,0	42,8	4,3	23,8	8,4
	Côtes. .	21,1	41,0	59,0	10,7	8,2	22,1	1,5	11,7	45,6
	Feuilles	20,3	34,5	65,5	1,6	0,0	32,9	7,1	14,2	44,2

Dosage de la nicotine. — Le dosage de la nicotine est d'un grand ntérêt au point de vue de la fabrication du tabac. On peut opérer en peu de temps, en dissolvant dans de l'éther ammoniacal la nicotine contenue dans un certain poids de tabac, 10 grammes ordinairement, en faisant bouillir la liqueur pour en chasser complétement le gaz ammoniac et en déterminant ensuite l'alcalinité du résidu au moyen d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. Le dosage de la nicotine s'exécute de la manière suivante :

On fait usage d'un petit appareil à distillation continue, composé d'un ballon tubulé de 150 grammes qui doit recevoir l'éther, d'un tube qui

traverse un manchon où circule constamment un courant d'eau froide, et d'un autre tube, plus gros, qui doit renfermer le tabac ; son extrémité effilée pénètre dans le ballon pour y reverser l'éther, après son passage sur le tabac. On introduit dans le tube, par petites portions, 10 grammes du tabac à essayer préalablement réduit en poudre, en ayant soin de verser sur chaque portion une ou deux gouttes d'ammoniaque. Puis on procède à l'épuisement, qui dure de deux à quatre heures. Il est terminé lorsque l'éther qui s'écoule du tube, évaporé à sec, ne répand plus l'odeur de la nicotine. Le tube à tabac est alors remplacé par un petit récipient, et l'on distille jusqu'à ce que les vapeurs d'éther n'offrent plus trace de gaz ammoniac ; on décante dans une capsule qu'on expose à l'air jusqu'à ce que la plus grande partie de l'éther se soit évaporée. Il ne reste plus alors qu'à verser sur la nicotine, jusqu'à neutralisation, de l'acide sulfurique titré.

La nicotine est accompagnée d'une résine verdâtre, soluble dans l'éther ; mais cette dernière substance se sépare et s'agglomère par suite de l'addition de l'acide, en sorte qu'elle n'apporte aucun obstacle au dosage. Seulement, il faut la malaxer dans la liqueur, vers la fin de l'opération, pour la dépouiller des petites quantités de nicotine qu'elle pourrait renfermer. (M. SCHLOESING.)

Ce procédé permet de doser la nicotine à un centième près dans les tabacs qui en contiennent d'assez fortes proportions.

Voici quelques nombres obtenus au laboratoire de la manufacture de Paris :

Noms des tabacs.	Nicotine pour 100.
Virginie, séché à 100°	6,87
Kentucky, id.	6,09
Maryland, id.	2,29
Cigares primera, à 15 c., id. . . . . Moins de	2 pour 100.
Lot, id.	7,96
Lot-et-garonne, id.	7,34
Nord, id.	6,58
Ille-et-vilaine, id.	6,29
Pas-de-calais, id.	4,94
Alsace, id.	3,21
Tabac en poudre	2,04

Ce tableau met en évidence un fait d'ailleurs facile à prévoir : c'est que les tabacs corsés que l'on emploie à la fabrication de la poudre, tels que le lot, le virginie, etc., sont précisément ceux qui contiennent les plus fortes proportions de nicotine ; au contraire, les tabacs légers, tels que le maryland, l'alsace, qui servent à fabriquer les tabacs à fumer, contiennent beaucoup moins de nicotine.

En appliquant son procédé de dosage à la poudre de tabac, M. Schlœsing a fait quelques remarques qui trouveront leur place après l'exposé du mode de fabrication de ce produit.

Dosage de l'ammoniaque. — On pèse 10 grammes de tabac réduit en poudre, on l'humecte avec une petite quantité d'eau, et on l'étale en couche mince dans une capsule à fond plat. Cette capsule nage sur du mercure contenu dans une assiette et supporte un trépied de verre sur lequel repose une seconde capsule plus petite que la première, et contenant de l'acide sulfurique titré. Tout étant ainsi disposé, d'une main on soulève la capsule à acide ; de l'autre, à l'aide d'une pipette, on arrose rapidement le tabac avec 15 ou 20 centilitres de lait de chaux ; on remet promptement en place la capsule à acide, et l'on couvre le tout avec une cloche dont le bord s'enfonce dans le mercure. L'ammoniaque, déplacée par la chaux, se répand dans l'atmosphère de la cloche, puis est absorbée par l'acide. Au bout de quarante-huit heures, l'absorption étant complète, on détermine avec une liqueur alcaline titrée la quantité d'acide neutralisée par l'ammoniaque, d'où l'on déduit la proportion d'ammoniaque.

Voici quelques résultats de dosages d'ammoniaque dans les tabacs en feuilles :

Virginie.	0,153	pour 100 de tabac supposé sec.
Kentucky	0,332	id.
Maryland	0,212	id.
Havane	0,870	id.
Alsace.	0,630	id.
Nord	0,815	id.
Lot	0,910	id.

(M. Schloesing.)

Dosage de l'acide azotique. — Le dosage de l'acide azotique est fondé sur l'observation suivante :

Lorsqu'un mélange d'acide chlorhydrique moyennement concentré, de protochlorure de fer et d'un azotate, est porté à l'ébullition, l'acide azotique se décompose d'une façon très nette en oxygène, qui est absorbé par la liqueur, et en bi-oxyde d'azote, qui se dégage. Si l'on recueille ce gaz, et qu'après l'avoir agité avec une dissolution de potasse concentrée, on l'introduise dans un vase contenant de l'oxygène, il se transforme en acide azotique. Cet acide ainsi séparé de sa dissolution primitive, se trouve transporté dans un vase où il est facile d'en déterminer la quantité à l'aide d'une liqueur alcaline titrée.

Pour doser par ce procédé l'acide azotique du tabac, il faut donc obtenir une liqueur renfermant tout l'acide contenu dans cette plante : on y

parvient en épuisant, par de l'alcool à 70°, 10 grammes de tabac réduit en poudre fine et préalablement humectée d'eau.

La dissolution ainsi obtenue est soumise à une évaporation rapide; la totalité de l'alcool se volatilise, et il reste une liqueur jaune dans laquelle nagent des flocons de résine. On enlève cette substance par décantation, puis on opère sur la dissolution réduite au volume de 5 ou 6 centimètres cubes.

L'acide azotique a été dosé dans plusieurs espèces de tabacs; nous donnerons ici quelques-uns des résultats obtenus :

		Acide azotique AzO^5 dans la Feuille écôtée.	Acide azotique AzO^5 dans la Côte.	
FRANCE.	Alsace	0,23	0,46	pour 100 de tabac sec.
	Ille-et-Vilaine	0,48	2,10	id.
	Lot	0,60	2,08	id.
	Lot-et-Garonne	0,90	1,98	id.
	Pas-de-Calais	1,74	5,99	id.
	Nord	1,49	5,00	id.
ALGÉRIE.	Province d'Alger (*colons*)	0,74	6,10	id.
	Province d'Alger (*Arabes*)	0,14	1,04	id.
EUROPE.	Hollande	2,00	5,12	id.
	Hongrie (*szeghedin*)	0,39	3,11	id.
	Hongrie (*debretzin*)	0,02	0,43	id.
	Macédoine	0,02	0,25	id.
TABACS EXOTIQUES.	Maryland	0,09	0,74	id.
	Kentucky	0,97	5,67	id.
	Havane	0,14	0,72	id.
	Brésil	0,08	1,80	id.
	Paraguay	1,80	4,70	id.
	Java	0,02	0,15	id.

L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes :

La côte est toujours beaucoup plus riche en azotates que la feuille; dans certaines côtes, la proportion d'acide azotique est considérable : ainsi, la côte d'un tabac d'Algérie renferme jusqu'à 6 pour 100 d'acide azotique, ce qui correspond à plus de 11 pour 100 d'azotate de potasse.

Il n'existe aucune relation appréciable entre la combustibilité du tabac et la proportion d'acide azotique que contient cette plante; les tabacs qui brûlent le mieux (Brésil, Hongrie), sont pauvres en azotates.

Les azotates ne sont pas également distribués dans les côtes ou dans les feuilles. La proportion d'azotate diminue dans une côte, de son ori-

gine à son extrémité ; elle diminue aussi dans la feuille, de la côte médiane au bord. (M. Schlœsing.)

Dosage de l'acide acétique. — Lorsqu'un acétate bien neutre, à base de potasse, de soude, d'ammoniaque ou de chaux, est en dissolution dans de l'alcool à 70°, en même temps que de l'azotate de chaux neutre ; de l'acide acétique, ajouté en petit excès dans la liqueur, produit un précipité de citrate de chaux qui, lavé et calciné, fournit une quantité de carbonate de chaux correspondant exactement à la quantité d'acide acétique. Telle est l'observation sur laquelle est fondé le dosage de cet acide dans le tabac.

10 grammes de tabac réduit en poudre sont mélangés avec 3 grammes d'acide oxalique pulvérisé, et introduits dans l'allonge d'un distillateur continu. Après avoir mis de la chaux éteinte dans le ballon de cet appareil, on épuise par l'éther. Quand l'opération est terminée, le ballon renferme de l'oxalate, de l'acétate, du malate, du citrate, du résinate de chaux ; de petites quantités de chlorure de calcium, d'azotate de chaux et un grand excès de chaux. Ce mélange est jeté sur un filtre et lavé avec de l'éther. On le fait tomber ensuite dans une capsule où on le délaie avec de l'alcool bien exempt d'acide acétique. La masse fluide ainsi obtenue est versée sur le filtre qui a déjà servi, et lavée avec de l'alcool ; la liqueur filtrée contient l'oxalate de chaux, une petite quantité d'azotate de chaux, de chlorure de calcium et de résinate de chaux. On évapore ; le résidu est repris par de l'eau distillée ; on l'amène à une neutralité parfaite en saturant la dissolution par l'acide carbonique et en la faisant bouillir ; le carbonate de chaux qui s'est produit est enlevé par la filtration, et la liqueur est étendue avec de l'alcool. On procède alors au dosage par l'acide citrique.

Nous citerons plus loin quelques-uns des résultats obtenus par cette méthode.

Dosage des acides malique, citrique et oxalique. — On arrose 10 grammes de tabac réduit en poudre avec 3 grammes d'acide sulfurique étendus de 15 centigrammes d'eau distillée. La masse, réduite en bouillie épaisse, est mélangée avec de la ponce en fragments, qui sert à la rendre moins compacte ; on l'introduit ensuite dans l'allonge d'un distillateur continu dont le ballon contient de la chaux éteinte, et on l'épuise par l'éther. Au bout de cinq à six heures, ce dissolvant a entraîné la totalité des acides malique, citrique et oxalique, et le ballon renferme un mélange de malate, de citrate, d'oxalate, d'acétate, d'azotate, de sulfovinate, de phosphovinate, de phosphate, de résinate de chaux, de chlorure de calcium et de chaux en excès. On jette ce mélange sur un filtre et on le lave avec de l'alcool. Après ce lavage, il ne reste sur le

filtre que le malate, le citrate, l'oxalate, le phosphate, le résinate de chaux et la chaux en excès. On lave alors avec de l'eau pure et chaude : le malate, le citrate de chaux et une petite quantité de chaux passent en dissolution, tandis que le phosphate, l'oxalate de chaux, la résine et de la chaux restent sur le filtre.

Il devient alors facile de doser l'acide oxalique : on dissout le précipité resté sur le filtre en l'arrosant avec de l'acide chlorhydrique étendu ; la dissolution est ensuite neutralisée par l'ammoniaque, qui produit un précipité composé d'oxalate, de phosphate et de résinate de chaux. Après quelque temps de repos, on acidule la liqueur avec de l'acide acétique, pour dissoudre le phosphate et le résinate ; on filtre et on lave. On obtient ainsi de l'oxalate de chaux, qu'on calcine pour déduire du poids du carbonate de chaux qui se produit le poids de l'acide oxalique.

L'acide malique et l'acide citrique, restés dans la liqueur à l'état de sels de chaux, sont traités par le carbonate d'ammoniaque, qui les convertit en malate et en citrate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée est soumise à la concentration ; on y verse ensuite, en l'agitant sans cesse, une dissolution d'acétate de plomb très étendue qui précipite d'abord l'acide citrique. Pour reconnaître l'instant où la précipitation de cet acide est complète, on s'appuie sur l'observation suivante : le citrate de plomb est très peu soluble dans l'acide acétique étendu, qui dissout facilement, au contraire, le malate de plomb. On devra donc fractionner les additions d'acétate de plomb, enlever après chacune d'elles, au moyen d'une pipette, 1 centimètre cube de la liqueur clarifiée par le repos, ajouter quelques gouttes d'acétate de plomb dans cette petite portion de liquide, et constater si l'acide acétique ordinaire dissout ou non le précipité qui s'est formé : quand le précipité disparaît, il ne reste plus d'acide citrique dans la liqueur. Le citrate de plomb est jeté sur un filtre et lavé avec une petite quantité d'eau. On le dessèche ensuite dans une étuve et l'on détermine la proportion de matière organique qu'il renferme, en opérant comme s'il s'agissait de déterminer la capacité de saturation d'un acide organique, au moyen de son sel de plomb.

La liqueur filtrée contient encore l'acide malique. On précipite cet acide par l'acétate de plomb en excès. Au bout de quelques heures, on ajoute de l'alcool, afin de rendre le malate de plomb tout à fait insoluble ; on filtre, on lave le sel avec de l'alcool à 50°, et on le soumet à la dessiccation.

La proportion de matière organique que ce sel renferme est déterminée par le procédé qui a été employé pour doser l'acide citrique.

Dosage de l'acide pectique. — Le seul procédé qu'on ait pu trouver jusqu'ici pour doser l'acide pectique consiste à extraire cet acide du

tabac comme nous l'avons dit, mais en s'entourant de précautions minutieuses pour n'en pas perdre. Cette méthode ne comporte pas une grande exactitude, à cause de la longueur et de la multiplicité des opérations. On ne doit compter que sur une approximation de 1/10e, et encore faut-il que l'acide pectique se trouve en quantité notable dans le tabac. C'est, du reste, ce qui a presque toujours lieu ; certains tabacs (lot, lot-et-garonne) en contiennent plus de 10 pour 100.

Dosage des matières azotées. — Les matières azotées du tabac étant à peine connues, ne peuvent être dosées qu'en masse : on traite par l'acétate de cuivre les dissolutions obtenues en épuisant successivement le tabac par l'eau, les acides et les alcalis étendus. Les précipités sont réunis sur un filtre taré, lavés avec de l'eau pure, séchés à l'étuve, pesés et soumis à la calcination. En retranchant du poids total de ces précipités celui de l'oxyde de cuivre qui reste après la combustion, on a précisément le poids des matières organiques azotées.

Dosage des résines. — Ces substances se trouvent en totalité dans les extraits éthéré et alcoolique du tabac ; leur insolubilité dans l'eau permet de les séparer de ces extraits suffisamment concentrés par l'évaporation.

Dosage de la cellulose. — La cellulose est le résidu qu'on obtient en épuisant successivement le tabac par l'eau, l'éther, l'alcool, l'acide chlorhydrique affaibli et la potasse en dissolution étendue.

Pour la doser on la recueille dans un filtre taré, on la sèche à l'étuve et on la brûle après l'avoir pesée, afin de déduire de son poids celui de la silice dont elle est toujours accompagnée.

La proportion de cellulose varie dans les tabacs de 6,50 à 11 pour 100 ; elle est maxima dans les tabacs fins, à tissu serré ; elle est minima, au contraire, dans les tabacs corsés, à tissu épais.

FABRICATION DU TABAC.

Dans les manufactures de la régie, le travail est réparti entre plusieurs divisions chargées d'attributions spéciales. La première prépare les feuilles pour toutes les fabrications ; chacune des autres divisions fabrique l'un des produits suivants :

Tabacs à priser, ou râpés parfaits ;

Rôles à mâcher, à fumer, carottes diverses ;

Tabacs à fumer, ou scaferlatis ;

Cigares divers.

PRÉPARATION GÉNÉRALE DES FEUILLES.

Les feuilles doivent toujours subir une préparation préalable. Elles sont d'abord séparées les unes des autres, et triées. Après avoir reçu leur destination, elles sont pour la plupart *mouillées*. Cette opération est nécessaire dans presque tous les cas : elle donne aux feuilles qui doivent être converties en tabacs à priser la faculté de fermenter ; la *mouillade* donne, aux feuilles qui sont destinées à la fabrication des tabacs à fumer et à mâcher, la souplesse sans laquelle les manipulations occasionneraient beaucoup de débris. La mouillade s'exécute dans des salles dallées, divisées en travées ; les feuilles y sont étalées par couches minces les unes au-dessus des autres et arrosées au fur et à mesure avec de l'eau salée. On profite de la mouillade pour effectuer souvent un premier mélange des feuilles. La proportion et le degré de salure de l'eau ajoutée varient suivant la destination et la nature des tabacs : on mouille à 21 pour 100 d'eau salée à 12° Baumé pour la poudre, à 28 pour 100 d'eau salée à 6° pour les scaferlatis ; à 20 pour 100 pour les rôles, à 8 pour 100 d'eau pure pour les cigares.

Les manipulations préparatoires se bornent là pour les feuilles destinées à la poudre, aux rôles et aux cigares. Quant aux feuilles pour scaferlatis, la plupart subissent une dernière opération, l'*écôtage*, qui a pour objet d'enlever à chaque feuille la portion de la côte excédant une certaine grosseur. Ce genre de travail est confié à des femmes. Ces mêmes ouvrières sont chargées d'écôter à sec, c'est-à-dire avant la mouillade, certaines espèces de feuilles indigènes, lot, lot-et-garonne, nord, entrant dans la composition de la poudre, et dont les côtes sont très fortes.

FABRICATION DU TABAC A PRISER.

On choisit de préférence, pour fabriquer la poudre, les tabacs gras et corsés, comme le virginie, et les tabacs forts, tels que le nord, le lot, le hollande. Le premier donne l'arôme, les derniers produisent le montant.

Au sortir de la mouillade, les feuilles sont hachées par des machines dont on aura une idée suffisante en se représentant deux roues verticales, parallèles, reliées par des lames tranchantes, à surface hélicoïdale, et un cylindre cannelé disposé devant elles à l'extrémité d'un canal de bois rempli de feuilles. Dans son mouvement de rotation, le cylindre entraîne le tabac sur le passage des lames. La longueur de la coupe est d'environ 10 millimètres. Les feuilles étant hachées de la sorte, on en forme des masses rectangulaires de 4 mètres de haut sur 4 à 5 de large et 6 à 7 de profondeur, du poids de 40 à 50,000 kilogrammes. La fermentation ne tarde pas à s'y établir ; ses phases sont variables : dans certaines masses,

la température s'élève lentement jusqu'à 60°, limite qu'elle ne dépasse pas ; dans d'autres, elle monte rapidement et atteint souvent de 75° à 80°, au bout de trois mois, quelquefois moins. La marche de la fermentation dépend surtout de la composition des masses : elle est rapide, quand les masses renferment une forte proportion de virginie ou de bons tabacs indigènes ; elle est faible, quand elles contiennent des tabacs légers, des débris. Le printemps et l'automne sont les saisons les plus favorables pour la construction des masses. L'état de l'atmosphère agit aussi sur elles : il n'est pas rare, à la suite d'un orage, de voir *partir* des masses qui jusqu'alors avaient été en retard.

La fermentation n'est pas identique dans les diverses parties d'une masse ; elle est nulle au pied, faible à 1 mètre de hauteur, très sensible à 2 mètres, elle atteint son maximum aux jonctions des masses et aux angles antérieurs à 50 ou 60 centimètres de la surface supérieure. A cette hauteur, la masse présente, quand on la coupe, un *cordon* de parties d'autant plus noires que la fermentation a été plus active. Il n'est pas rare de trouver des portions complétement carbonisées ; certains fabricants aiment à en rencontrer de petites quantités, car c'est un signe de bonne fermentation.

Les ouvriers de Paris ont, dans leur langage expressif, représenté nettement l'action de la fermentation : ils appellent *bouilli* tout tabac fort fermenté en noir, mais non carbonisé; ce dernier est désigné par l'épithète de *rôti*.

On peut dire que l'on doit chercher à produire la plus grande proportion de bouilli et la moindre de rôti dans une bonne fermentation.

Les masses exigent une surveillance attentive. Parfois, les tassements produisent des fentes par lesquelles l'air peut arriver jusqu'aux endroits les plus chauds : de là les *coups de feu*, c'est-à-dire la production du carbonisé. On bouche ces fentes avec du tabac. Parfois encore la température s'élève à 80°, et même au delà, ce qui force à pratiquer des tranchées qui mettent à nu les parties trop échauffées.

Les produits de la fermentation sont fort complexes et ont été peu étudiés. Les parties noires dégagent beaucoup d'acide acétique ; le dessus de la masse et la partie inférieure ont une forte odeur d'ammoniaque mêlée de nicotine : d'où l'on peut conclure que la décomposition attaque d'abord les matières azotées contenues en très forte proportion dans le tabac, puis, à mesure que la température s'élève, les sels organiques qui donnent naissance à des carbonates, puis enfin le ligneux lui-même. Une partie de la nicotine disparaît, soit en se décomposant, soit en se volatilisant, entraînée par le carbonate d'ammoniaque.

Les parties noires, quand elles sont refroidies, possèdent une odeur douce et éthérée, qui rend probable la formation d'un éther composé à acide organique, peut-être de l'éther acétique : en distillant avec de l'eau

du tabac noir, on a isolé quelques gouttes d'une substance liquide incolore, douée de la même odeur que le tabac des masses.

Au bout de cinq à six mois, la température des masses est en général stationnaire ou décroissante. On les démolit alors, de peur qu'une fermentation prolongée venant à épuiser le tabac, ne le rende inapte aux fermentations qu'il doit encore subir; on procède ensuite au *râpage*. Cette opération, qui nécessitait autrefois l'emploi d'un nombre considérable d'ouvriers râpeurs, s'exécute aujourd'hui à l'aide de moulins, semblables à de grands moulins à café. Le corps du moulin est conique, et armé de lames de fer assez voisines l'une de l'autre et disposées suivant des génératrices de cône; la noix est également munie de lames, inclinées à 30° sur les premières; elle reçoit un mouvement alternatif de va-et-vient d'un axe vertical qui la traverse, et s'appuie sur un contre-poids. Trois moulins sont chargés de dégrossir le tabac, les autres achèvent la trituration. Ils sont disposés sur une même ligne et reçoivent le tabac de l'étage supérieur par de larges boyaux de toile, et le laissent tomber après le broiement sur une toile sans fin, qui transporte tout ce qu'elle reçoit dans un réservoir : de là, une noria élève le tabac pour le verser sur un plan incliné qui le distribue à plusieurs tamis à mouvement circulaire. Ceux-ci séparent le fin, qui prend le nom de *râpé sec;* ce qu'ils rejettent est reversé dans les moulins.

Le râpé sec possède une odeur douce, et peu de montant. Son nom indique qu'il contient peu d'eau, relativement au tabac complétement fabriqué; en effet, l'eau égouttée lors de la mouillade s'est perdue en grande partie pendant la fermentation en masse et le râpage. Il est jaunâtre, et ressemble assez peu au tabac en poudre livré à la consommation. C'est la *fermentation en case* qui doit lui donner la couleur, le montant et le parfum qu'exige le consommateur.

La fermentation en case est encore précédée d'une mouillade à l'eau salée, de telle sorte que le râpé sec, qui prend alors le nom de *râpé parfait*, acquiert environ 38 pour 100 d'humidité. Après un tamisage, dont le but est de répartir uniformément l'humidité, on le renferme dans des *cases* de bois de chêne, pouvant contenir de 25 à 50,000 kilogrammes. Le tabac subit dans ces cases une fermentation de neuf à dix mois, pendant laquelle la température maxima au centre de la case s'élève vers 50° ou 55°. Le tabac noircit alors et prend du montant, en devenant ammoniacal, mais le parfum est encore masqué par un goût aigre, qu'on attribue à une fermentation insuffisante.

On transvase alors le tabac dans une nouvelle case, autant pour mélanger les portions inégalement fermentées, que pour ranimer le *travail* du tabac. Au bout de deux mois environ, on transvase une deuxième fois dans le même but. Un troisième transvasement est souvent jugé nécessaire pour obtenir la couleur, le montant et le goût désirables.

Lorsque les cases sont arrivées *à maturité*, on porte le tabac dans une grande salle dont le plancher et les murs sont recouverts de bois, et qui peut contenir jusqu'à 350,000 kilogrammes de poudre. Après un séjour de six semaines au plus, pendant lequel les goûts se sont fondus et uniformisés, on tamise le tabac et on le met en barils. La fabrication est terminée, après une durée de dix-huit à vingt mois.

Nous voudrions placer ici une théorie des fermentations en masse et en case du tabac. Malheureusement cette question si intéressante a échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes ; ce n'est que depuis peu de temps qu'on l'étudie au laboratoire de la manufacture de Paris : ne pouvant présenter encore des résultats complets, nous nous bornerons à citer les plus importants de ceux qu'on a obtenus jusqu'ici.

Le dosage de la nicotine effectué sur trois échantillons de tabacs fabriqués à quatre mois d'intervalle, a donné à M. Schlœsing les nombres suivants :

2,09 2,01 2,10

représentant la quantité pour 100 de nicotine contenue dans le tabac sec. Or, les mélanges de feuilles qui avaient servi à la fabrication de ce tabac renfermaient primitivement de 5 à 6 pour 100 de nicotine. La fermentation fait donc perdre au tabac les deux tiers de sa nicotine : cette perte est peut-être utile, sinon la poudre aurait trop de force ; peu de personnes, en effet, peuvent supporter, sans éprouver des maux de tête, le virginie pur. Ce tabac est soumis à une fermentation incomplète, afin de lui conserver son parfum de feuilles ; il contient donc plus de nicotine que les autres.

M. Schlœsing a essayé de déterminer à quel état se trouve la nicotine qui a échappé à la destruction.

Quand on épuise par l'éther du tabac en feuilles, ce liquide ne se charge que de quelques traces de nicotine, parce que cette base se trouve dans le tabac à l'état de sel insoluble dans l'éther.

Le tabac fabriqué se comporte autrement. L'éther le dépouille totalement de la nicotine qu'il contient, et à tel point, qu'après avoir été traité par l'éther, il n'offre que la saveur franche du sel marin. L'éther possède une réaction basique très sensible. Il ne faut pas croire cependant que la nicotine est libre dans le tabac en poudre, car la dissolution éthérée n'exige, pour être neutralisée, qu'une quantité d'acide sulfurique correspondant à 0,59 pour 100 de nicotine ; or, le tabac en poudre en contient 2 pour 100. La plus grande partie de la nicotine s'y trouve à l'état de sel soluble dans l'éther ; la nicotine a donc changé d'acide pendant la fermentation. En effet, on retrouve dans la dissolution éthérée un acide possédant tous les caractères de l'acide acétique ; et l'on s'est assuré que l'acétate de nicotine est très sensiblement soluble dans l'éther.

Ainsi la nicotine se trouve, dans le tabac en poudre, en grande partie à l'état d'acétate, et le reste est à l'état libre ; ou bien la nicotine, en totalité, est à l'état de sous-sel.

Les sels de nicotine sont presque dénués d'odeur : même à l'état de liberté, cette base, en raison de sa faible volatilité, à la température ordinaire, répand fort peu de vapeurs. Cependant il est certain que l'odeur de la poudre doit en grande partie son montant à la nicotine. Cette contradiction apparente s'explique aisément, quand on considère que le tabac en poudre dégage incessamment des vapeurs ammoniacales provenant soit de la décomposition lente des sels ammoniacaux, soit de la présence des carbonates à base fixe qui, par une substitution d'acides, donnent lieu à une production de carbonate d'ammoniaque : ces vapeurs ammoniacales entraînent de la nicotine, et l'ensemble produit ce qu'on appelle le *montant* du tabac.

Il faut bien distinguer ce que nous avons nommé le *montant*, de ce qu'on appelle la *force* et le *parfum* du tabac. Le montant s'apprécie à l'odeur, la force aux effets que produit le tabac après la prise. La force est due à la nicotine. Un tabac peut avoir beaucoup de montant, s'il renferme beaucoup de sels ammoniacaux, et peu de force, s'il est faible en nicotine. Le contraire a lieu pour le virginie. Ce tabac, qui a peu fermenté, renferme peu d'ammoniaque et a peu de montant ; mais comme il contient beaucoup de nicotine, il a beaucoup de force. La nicotine se dissimule à l'odorat et se manifeste après l'absorption par la muqueuse du nez. Le parfum, probablement indépendant de l'ammoniaque et de la nicotine, est l'odeur douce dont sont doués au plus haut point les tabacs de Virginie, et qui se développe surtout pendant la fermentation en masse.

Quelques dosages d'ammoniaque dans les tabacs à divers degrés de fermentation ont conduit à des résultats imprévus.

Une masse fermentée a été échantillonnée en divers endroits au moment de sa démolition :

L'échantillon pris à 0m,30 du sol contenait.	0,767	d'ammoniaque pour 100 de tabac supposé sec. — Moyenne, 0,727.
— 1m,75 (bouilli).	0,617	
— 0m,80 de la surface supérieure. . . .	0,649	
— 0m,20 de la surface supérieure. . . .	0,875	

Le même tabac, avant la fermentation, avait donné en moyenne 0,665.

On a échantillonné aussi des râpés secs et des tabacs fermentés en case ; on a trouvé :

Dans un râpé sec.	0,709	Moyenne, 0,68 pour 100.
Dans un autre râpé sec	0,652	

Dans la première mise en case.	0,691 pour 100.
Dans la deuxième	0,784
Dans la troisième	0,660
Dans la quatrième.	0,654
Râpé parfait, mis en tonneaux.	0,644

(M. Schlœsing.)

En examinant ces nombres, on arrive facilement aux conclusions suivantes : La proportion d'ammoniaque varie dans les diverses parties d'une masse, mais dans des limites assez bornées : elle paraît minima là même où la fermentation est maxima, et inversement. Ce résultat, à première vue anormal, s'explique bien quand on considère que la température est élevée dans les parties de la masse où la fermentation est active, et que, par suite, l'ammoniaque produite y acquiert une tension plus forte, se dégage de proche en proche et tend à se réfugier dans les parties les plus froides.

La proportion d'ammoniaque varie peu, durant toute la période de la fermentation en case, et, chose remarquable, le tabac fabriqué, dont l'odeur accuse un dégagement continu de vapeurs ammoniacales, ne contient pas plus d'ammoniaque que le tabac en feuilles dont il provient, ce qui prouve que l'excès d'ammoniaque produite pendant la fabrication a été emporté par l'atmosphère ambiante. (M. Schlœsing.)

Les résultats fournis par des dosages d'acide acétique sont, mieux que les précédents, d'accord avec les idées reçues parmi les fabricants. Ils ont montré que l'acide acétique, en faible proportion dans les tabacs en feuilles, accroît pendant toute la durée de la fermentation. Ainsi on a trouvé :

Dans les râpés secs.	1,0 pour 100	d'acide acétique.
Dans les tabacs de premières cases. . .	1,3	id.
— deuxièmes	1,8	id.
— troisièmes	2,4	id.
— quatrièmes	2,8	id.

Malgré l'augmentation continuelle de la quantité d'acide acétique, le tabac finit cependant par prendre une réaction alcaline : cela tient à ce que la fermentation, tout en produisant de l'acide acétique, détruit d'autres acides organiques, et qu'ainsi la somme des acides, malgré l'accroissement que semble lui apporter l'acide acétique, diminue en réalité. On a prouvé, en effet, que les tabacs non fermentés contiennent une proportion plus forte d'acide malique, d'acide citrique et d'acide pectique que les tabacs qui ont éprouvé la fermentation. (M. Schlœsing.)

On a dosé encore les résines et la cellulose avant et après la fermentation. Il a été reconnu que pendant le long travail de la fabrication, les résines vertes deviennent jaunes, sans varier sensiblement de proportion, et que la quantité de cellulose diminue à peine : ainsi, un tabac en feuilles

contenant 8 pour 100 de cellulose en renferme encore 7 pour 100 après vingt mois de fermentation.

Les variations que subissent les proportions de matières azotées pendant la fermentation sont encore inconnues; mais on peut assurer que ces matières se modifient profondément, puisque c'est d'elles que provient toute l'ammoniaque qui se dégage incessamment des masses et des cases.

Parmi les substances minérales, une seule, l'acide azotique, pourrait subir quelque altération. On a constaté, en effet, que le jus de tabac en putréfaction décompose cet acide, de façon à produire du protoxyde d'azote presque pur; mais il a été reconnu que, pendant toute la durée de la fermentation en case ou en masse, les azotates n'éprouvent aucune altération, comme le montrent les dosages suivants :

Tabac d'une masse fermentée.	0,74 pour 100	d'acide azotique.
Tabac d'une case de première fermentation.	0,73	id.
deuxième.	0,70	id.
troisième	0,72	id.
quatrième.	0,72	id.

En résumé, la fermentation paraît avoir pour but, dans la fabrication du tabac à priser : la formation de l'huile essentielle dont l'odeur entre pour beaucoup dans le parfum du tabac; la destruction d'une partie de la nicotine, destruction sans laquelle le tabac aurait une action trop énergique sur l'économie; l'apparition du caractère alcalin, grâce à la décomposition partielle des acides malique, citrique, pectique; la nicotine, libre alors, dégage incessamment des vapeurs accompagnées d'ammoniaque, et produit le *montant;* enfin, la transformation des matières azotées en ammoniaque (qui répare les pertes continuelles de ce corps, que l'atmosphère fait subir au tabac) et en corps noirs, auxquels le tabac doit sa couleur brune aimée des consommateurs.

Tout en reconnaissant que les expériences qui peuvent établir la théorie de la fermentation du tabac sont encore incomplètes, on voit cependant qu'en s'appuyant sur les faits bien constatés, on peut expliquer les principaux phénomènes qui caractérisent cette opération importante.

FABRICATION DES ROLES.

Cette fabrication, d'une médiocre importance, fournit des produits de deux sortes consommés surtout dans les ports de mer ; ce sont les *rôles ordinaires* et les *rôles menu-filés.*

Les rôles ordinaires sont de véritables cordes en feuilles de tabac préalablement mouillées et écôtées, dont les unes (nord, lot, lot-et-

garonne) forment l'intérieur, et les autres (virginie) l'enveloppe ou *robe*. Pendant que le rôleur dispose l'intérieur dans la robe, un enfant tourne un rouet auquel est fixée l'extrémité du *filé*, de façon à lui donner le degré convenable de torsion ; le filé est ensuite enroulé par kilo autour de mandrins, pressé fortement pour acquérir une forme cylindrique, puis lié.

On n'emploie pour les rôles menu-filés que des feuilles de virginie de qualité supérieure. Chaque fileur écôte complétement son tabac, et obtient ainsi des demi-feuilles qu'il taille en rôles d'égale largeur, dont il fait, à l'aide d'un rouet que lui-même fait tourner, un filé de 4 millimètres d'épaisseur environ. Celui-ci est enroulé par poids de 1 hecto ou de 1/2 hecto, puis pressé.

FABRICATION DES TABACS A FUMER, OU SCAFERLATIS.

Nous avons déjà parlé des manipulations que subissent les feuilles destinées à cette fabrication. Après avoir été triées, mouillées, écôtées, elles sont hachées au moyen de machines, dont les pièces principales sont :

Un couteau se mouvant dans des glissières verticales, et mis en mouvement au moyen d'une bieille par un axe coudé. L'arête de ce couteau est oblique par rapport à la direction de son mouvement, ce qui favorise beaucoup son aptitude à couper nettement.

Deux systèmes de rouleaux horizontaux, l'un au-dessus de l'autre. Ces rouleaux sont tous reliés par des roues dentées qui leur communiquent un mouvement identique.

Deux toiles sans fin placées chacune sur l'un des systèmes de rouleaux. Elles reçoivent dans leur intervalle les feuilles de tabac, les pressent et les conduisent sous le couteau ; leur intervalle à l'entrée du tabac est double de leur intervalle à sa sortie.

Un excentrique fixé à l'axe coudé, qui agit sur une roue de rochet adaptée à l'un des rouleaux. Pendant que le couteau remonte, il imprime à la roue de rochet un léger mouvement qui, par l'intermédiaire des rouleaux et des toiles, se communique au tabac, et le fait marcher en avant de 1 ou 2 millimètres, suivant la largeur de coupe adoptée ; en descendant, le couteau sépare la tranche qui dépasse le plan où il se meut.

A chacune de ces machines est préposé un ouvrier chargé d'introduire le tabac entre les toiles. Une seule machine peut hacher 1000 kilogrammes par jour.

Du *hachage*, le tabac passe à l'atelier des *fours à torréfaction*, qui sont de longues tables horizontales formées par des tuyaux de cuivre juxtaposées, dans lesquels circule de la vapeur chauffée à 120°. On étale le

tabac sur les tables, en le remuant sans cesse pendant vingt minutes. La torréfaction a pour but de dépouiller le tabac de son excès d'humidité, et de lui faire acquérir le *frisé* qu'une dessiccation à l'air libre ne lui donnerait pas.

A la manufacture de Strasbourg, les fours sont remplacés avec avantage par une vis d'Archimède horizontale, animée d'un mouvement lent de rotation, et dans laquelle on fait circuler, dans un sens, un courant d'air chaud, et dans l'autre, du tabac qui est remué pendant sa route par des fourchettes de fer convenablement placées.

Le scaferlati torréfié est étendu sur des claies, dans un séchoir à air libre, où l'on entretient une température moyenne de 22°. Il y perd 4 ou 5 pour 100 d'eau. On en forme ensuite des masses de 8000 kilogrammes, qui sont mises en paquets. Cette dernière opération est curieuse par la rapidité de son exécution. Un paqueteur exercé fait 2000 paquets par jour. Voici le procédé suivi. L'ouvrier plie une feuille de papier autour d'un mandrin ou *forme*, de façon à obtenir une enveloppe ouverte à un bout. Il introduit ensuite son mandrin ainsi habillé dans un moule de fer-blanc, dont les bords sont évasés, et le retire aussitôt : dans ce mouvement, l'enveloppe de papier abandonne le mandrin pour tapisser l'intérieur du moule. Le paqueteur la remplit alors de tabac pesé d'avance, foule celui-ci à l'aide du mandrin, et n'a plus qu'à retirer et fermer son paquet.

Outre le scaferlati ordinaire, appelé vulgairement *caporal*, la régie fabrique d'autres tabacs à fumer, nommés scaferlatis étrangers. Ces derniers ne sont plus un mélange de feuilles de divers pays, comme le caporal, et sont composés exclusivement de l'une des cinq espèces suivantes : maryland, virginie, varinas (Levant), latakié ; du reste, leur fabrication, qui a peu d'importance, est la même que celle du scaferlati ordinaire.

CIGARES.

Cette fabrication exige un bon choix de feuilles et beaucoup d'adresse de la part des femmes auxquelles elle est spécialement confiée.

On ne faisait en France, jusqu'à ces dernières années, que des cigares à 10 centimes, dits cigares étrangers, et des cigares à 5 centimes, dits cigares ordinaires, à bouts coupés ou à bouts tordus. Depuis quelque temps, on fabrique à la manufacture de Paris des cigares en havane pur, à 15 centimes, qui paraissent appelés à faire une concurrence avantageuse aux cigares de même prix importés de Cuba.

Les feuilles que l'on consacre à la fabrication des cigares sont de deux sortes : les feuilles pour robes, les feuilles pour intérieur. Les premières

doivent être aussi grandes que possible et de belle apparence; pour les dernières, on ne recherche qu'une bonne qualité.

Les feuilles pour intérieur sont le plus souvent légèrement humectées, puis écôtées, soit par les cigarières elles-mêmes, quand l'écôtage est facile, soit par des ouvrières spéciales, quand l'écôtage demande plus de temps, et qu'il paraît utile de diviser le travail.

Les feuilles pour robes, après avoir été mouillées assez fortement pour qu'elles soient fort souples et extensibles, passent aux mains des *coupeuses de robes*, qui les écôtent, les étalent tour à tour sur une planchette, et les taillent, à l'aide d'un couteau, en morceaux de 25 centimètres environ de longueur ; elles réunissent les robes en paquets qui sont distribués aux cigarières. Les coupures sont ajoutées aux feuilles pour intérieur.

La cigarière qui confectionne des bouts tordus réunit longitudinalement, dans sa main gauche, plusieurs morceaux de feuilles plissées dont l'ensemble présente peu à peu la forme d'un cigare ; elle les enferme dans un dernier morceau plus grand, nommé *cape*, puis autour du tout elle enroule la robe dont elle maintient l'extrémité à l'aide d'une trace d'empois et du tortillon, très petite boule qui termine la pointe des cigares à bouts tordus. Elle donne ensuite au cigare la longueur voulue, en coupant le bout avec des ciseaux. Quant aux bouts coupés, leur fabrication est encore plus simple, en ce qu'il n'y a pas de pointe à faire, et que la robe est directement appliquée sur l'intérieur, la cape étant supprimée.

Un cigare bien fait doit présenter les caractères suivants : égale résistance quand on le presse avec les doigts en divers endroits, aucune déchirure de la robe, pas de bosses ou autres défauts de forme ; l'enveloppe ne doit pas être trop serrée, car il serait impossible de fumer le cigare quand il est sec.

Après leur confection, les cigares sont étendus sur des claies dans des séchoirs dont la température est maintenue entre 20° et 24°. Ils y demeurent huit jours, puis sont renfermés dans des caisses et déposés dans les magasins ; on les y laisse le plus longtemps possible ; au moment de l'expédition, on les réunit en paquets de 25, ou en boîtes de 250.

Les bouts coupés sont fabriqués avec du kentucky ; les bouts tordus ordinaires, avec du kentucky et du maryland ; les cigares étrangers, avec du maryland, du java, du havane, du chine et du brésil : ce dernier est uniquement employé pour les robes. On fait des cigares en havane pur, en havane-maryland, havane-java, java-maryland. Tous ces cigares sont fort inférieurs aux cigares fabriqués à Cuba.

Nous terminerons cet article par quelques chiffres qui peuvent intéresser.

Il a été vendu :

En 1847.		En 1853.
Environ 6,500,000 kilos	de poudres diverses	6,500,000 kilos.
10,300,000	de tabac à fumer (scaferlati)	12,000,000
44,000	rôles minces filés	50,000
280,000	gros rôles	300,000
1,700	carottes à râper	1,700
430,000	carottes à fumer	430,000
175,000	cigares havane	200,000
500,000	cigares français	1,100,000

Le produit net de la vente a été en 1847 de 86,000,000 de francs environ. En 1853, il a été de 105,000,000.

Si l'on compare les chiffres de 1853 à ceux de 1847, et ces derniers à ceux des années précédentes, on constate que la fabrication du tabac en poudre, des rôles et des carottes est à peu près stationnaire, tandis que celle des scaferlatis et des cigares français augmente considérablement.

CAFÉINE. — THÉINE. $C^8H^5Az^2O^2$. — $C^{16}H^{10}Az^4O^4$.

On désignait sous le nom de *caféine* le principe cristallisable que l'on trouve dans le café, et l'on a donné ensuite le nom de *théine* à la substance que l'on peut extraire des différentes espèces de thés. Plus tard, on a démontré que ces deux substances sont identiques.

On obtient la caféine en épuisant le café par l'eau bouillante, qui dissout cette substance, et, de plus, une certaine quantité d'acide malique et de malates acides. On précipite l'acide malique par l'acétate de plomb; on filtre la liqueur ; l'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré, et, en faisant concentrer convenablement la dissolution, on obtient de belles aiguilles soyeuses de caféine. Le café contient environ 2 à 5 pour 100 de caféine. (MM. Robiquet, Boutron et Payen.)

Les cristaux de caféine sont purifiés par une cristallisation dans l'éther, qui les dissout et les laisse cristalliser de nouveau.

On peut, par un procédé exactement semblable à celui que nous venons de décrire, retirer la théine du thé.

On a proposé de préparer la théine en traitant une décoction de thé par un léger excès d'acétate de plomb, filtrant et évaporant la liqueur à sec. Cet extrait, distillé avec précaution, donne de beaux cristaux de théine parfaitement blanche. (M. Stenhouse.)

On a pu retirer de 2 à 4 pour 100 de théine cristallisée en traitant une infusion chaude de thé par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré

pour enlever l'excès de plomb : en évaporant convenablement, on obtient de la théine cristallisée. (M. Péligot.)

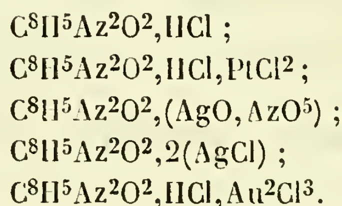
La théine est blanche ; elle cristallise en longues aiguilles soyeuses ; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides énergiques ; elle est fusible et volatile ; elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse est précipitée par le tannin. L'acide azotique la transforme en une matière cristalline nommée *nitrothéine*. (M. Stenhouse.)

L'action du chlore sur la caféine donne :

La chlorocaféine	$C^{16}H^{9}Az^{4}O^{4}Cl$;
L'acide amalique	$C^{24}H^{12}Az^{4}O^{14}2HO$,
Et la nitrothéine	$C^{10}H^{6}Az^{2}O^{6}$ de M. Stenhouse.

(M. ROCHLEDER.)

Les acides concentrés peuvent se combiner avec la caféine, mais l'eau et l'alcool détruisent ces combinaisons. On a analysé les composés suivants :



$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2},HCl$;
$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2},HCl,PtCl^{2}$;
$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2},(AgO,AzO^{5})$;
$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2},2(AgCl)$;
$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2},HCl,Au^{2}Cl^{3}$.

CAFÉ.

Le café a été principalement examiné par MM. Robiquet, Payen et Rochleder.

La semence du café est formée en grande partie par une substance ligneuse, cornée, qui se gonfle difficilement, même dans l'eau bouillante. Traitée par l'eau, elle abandonne à ce liquide de la caféine, des malates solubles et un acide particulier qui a été nommé *acide caféique*. L'acide caféique présente la propriété curieuse d'absorber l'oxygène sous l'influence des alcalis pour se transformer en une substance résineuse jaune, insoluble dans l'eau, et qui forme avec les alcalis des sels colorés en brun.

Le café vert, traité par l'alcool, donne une dissolution qui, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse cristalliser un sel double formé par la combinaison de l'acide caféique avec la potasse et la caféine. Le café contient, en outre, une quantité considérable d'une substance huileuse, qui peut s'élever jusqu'à 10 pour 100 ; on l'extrait facilement en laissant digérer du café vert concassé dans de l'éther. (M. Payen.)

Si l'on abandonne dans l'eau, à la température de 20°, du café vert, il ne tarde pas à se manifester un phénomène de fermentation annoncé par un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. Cette

fermentation est due probablement à la décomposition d'une substance albumineuse et sulfureuse contenue dans le café.

Les corps qui se produisent dans la torréfaction du café n'ont pas encore été examinés avec soin. On sait seulement que, sous l'influence de la chaleur, la partie ligneuse de la semence éprouve une décomposition partielle et devient friable ; il se produit, en outre, un corps brun amer, soluble dans l'eau, qui provient sans doute de l'altération d'une substance gommeuse préexistant dans le café. Ce corps amer présente beaucoup d'analogie avec celui qui prend naissance dans la torréfaction de l'amidon.

Mais le produit le plus intéressant de la torréfaction du café est celui qui donne l'arome. On peut l'isoler facilement en distillant, en présence de l'eau, 3 ou 4 kilogrammes de café torréfié : on obtient ainsi une eau aromatique qui, agitée avec de l'éther, cède à ce liquide une huile brune, plus lourde que l'eau, qui a reçu le nom de *caféone*. (Boutron et Fremy.)

La caféone est légèrement soluble dans l'eau bouillante ; une quantité presque impondérable de caféone aromatise plus de 1 litre d'eau.

On s'est assuré que la caféone et la substance amère du café résultent de la décomposition de la partie du café qui est soluble dans l'eau. En effet, du café vert, préalablement épuisé par l'eau, puis torréfié, ne cède à l'eau bouillante ni corps aromatique ni produit amer.

La torréfaction du café est fondée sur la facilité avec laquelle se décompose la partie de cette graine qui est soluble dans l'eau, et sur sa transformation en principe amer et en caféone sous l'influence de la chaleur. On doit arrêter la torréfaction au moment même où la partie ligneuse est devenue friable. Si la température était poussée trop loin, le ligneux et le corps gras contenus dans la semence produiraient des huiles empyreumatiques qui donneraient à la décoction de café une saveur très désagréable.

THÉOBROMINE. $C^7H^4Az^2O^2$.

En traitant les fèves de cacao par l'eau, et en suivant la même marche que pour la caféine, on peut obtenir une substance cristalline que l'on a nommée *théobromine*. Cette substance est à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se volatilise vers 250°. Le tannin ne la précipite pas de sa dissolution. On doit la considérer comme un alcali très faible. Elle forme, avec les acides concentrés, des combinaisons qui sont détruites par l'eau.

Elle s'unit, comme la caféine, avec l'azotate d'argent ; son chlorhydrate se combine avec le chlorure de platine.

Nous donnons ici la liste des principales combinaisons de la théobromine :

Chlorhydrate de théobromine.	$C^7H^4Az^2O^2,HCl$.
Chloroplatinate de théobromine.	$C^7H^4Az^2O^2,HCl,PtCl^2$.
Azotate de théobromine.	$C^7H^4Az^2O^2,AzO^5,HO$.
Combinaison de théobromine et d'azotate d'argent.	$C^7H^4Az^2O^2,(AgO,AzO^5)$.

CURARE, OU POISON DES FLÈCHES DES SAUVAGES AMÉRICAINS.

CURARINE.

Le curare est l'extrait d'une plante (*Strychnos toxifera*) qui croît dans l'Amérique du Sud, surtout dans la Guyane. Les Indiens préparent cet extrait en faisant une décoction des jeunes pousses, qu'ils concentrent. Pour donner plus de consistance à l'extrait, on lui ajoute des sucs mucilagineux.

Le curare se présente sous la forme d'un extrait noir, solide, d'un aspect résineux ; réduit en poudre, il est d'un brun tirant sur le jaune ; sa saveur est excessivement amère, mais cette amertume n'a rien d'âcre ni de piquant.

L'éther sulfurique n'a que très peu d'action sur le curare ; il lui enlève seulement un peu de matière grasse ; l'alcool agit beaucoup plus activement, et la teinture alcoolique est d'un beau rouge et très amère. Le curare se ramollit dans l'eau et finit par se dissoudre en grande partie ; la solution aqueuse a une couleur rouge foncée et une grande amertume ; elle rougit légèrement le papier bleu de tournesol. L'ammoniaque, la potasse et les carbonates des mêmes bases ne la précipitent pas. Il en est de même des oxalates alcalins ; mais elle est précipitée abondamment par la teinture de noix de galle, l'acide gallique et les gallates ; le précipité, qui est d'un blanc jaunâtre, se dissout entièrement dans l'alcool et dans les acides.

Outre la curarine, qui constitue son principe actif, le curare contient une substance grasse, de la gomme, une matière colorante rouge, de la résine, une substance végéto-animale. Le curare calciné laisse des cendres composées de silice, d'alumine et de magnésie.

Extraction de la curarine, principe actif du curare. — Voici le procédé que MM. Boussingault et Roullin ont suivi pour se procurer le principe actif du curare. Après avoir traité à plusieurs reprises le curare réduit en poudre par l'alcool bouillant, la teinture alcoolique a été évaporée et le résidu de l'évaporation repris par l'eau, qui a laissé sans la dissoudre

une petite quantité d'une résine brune. La solution aqueuse, décolorée par le charbon animal, a été précipitée par l'infusion de noix de galle : le précipité, qui est en beaux flocons d'un blanc jaunâtre, renferme tout le principe amer. Ce précipité bien lavé a été introduit dans un matras avec un peu d'eau, on a chauffé ensuite jusqu'à l'ébullition, et l'on a ajouté de l'acide oxalique en cristaux, qui a opéré sur-le-champ la dissolution du gallate. La liqueur acide fut traitée par la magnésie et filtrée ; elle était alors alcaline ; évaporée, elle a donné un résidu qui s'est dissous presque entièrement dans l'alcool ; la dissolution alcoolique a été concentrée et soumise à l'évaporation spontanée. Le principe amer ainsi obtenu présente une consistance sirupeuse ; pour le dessécher, on est obligé de le placer sous une cloche près d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré : par ce moyen il prend une consistance cornée.

Pelletier et Pétroz préparent la curarine par un autre procédé. Ils traitent l'extrait alcoolique du curare par l'éther, pour le débarrasser de la graisse et de la résine, dissolvent le résidu dans l'eau, précipitent les corps étrangers par le sous-acétate de plomb et enlèvent l'excès de sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Ensuite ils mêlent le liquide avec du charbon animal, ils le filtrent, l'évaporent, chassent l'acide acétique en ajoutant au liquide de l'acide sulfurique étendu d'alcool absolu, enlèvent l'alcool par l'évaporation, précipitent l'acide sulfurique par l'hydrate de baryte, et séparent l'excès de ce dernier par l'acide carbonique ; enfin, la liqueur est concentrée au bain-marie et le résidu desséché sous la cloche de la machine pneumatique.

Propriétés de la curarine. — La curarine se présente sous la forme d'une masse solide, translucide et même transparente en couche mince, d'une couleur jaune pâle ; elle attire fortement l'humidité de l'air ; elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. Sa dissolution possède une saveur excessivement amère ; elle rougit le papier de curcuma et ramène au bleu celui de tournesol rougi par un acide. La solution aqueuse neutralise les acides ; les sels qu'elle forme avec les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique sont tous très solubles et incristallisables. Lorsqu'on soumet la curarine à l'action de la chaleur, elle se charbonne en répandant d'épaisses vapeurs qui, quand on les respire, font éprouver une sensation d'amertume très désagréable. La curarine, traitée par l'acide azotique concentré, prend une couleur rouge de sang ; l'acide sulfurique concentré lui communique une belle teinte de laque carminée.

La solution aqueuse est précipitée par la noix de galle, et le précipité est soluble dans l'alcool ; elle est aussi précipitée par les bichlorures de platine et de mercure. La curarine, d'après M. Heintz, contient de l'*azote*.

Le curare agit sur l'économie animale à la manière des venins et des virus, c'est-à-dire qu'il n'est absorbé qu'autant qu'il se trouve directement en contact avec le sang. Il peut être pris impunément par la bouche, car il n'est pas absorbé par cette voie. Cette propriété tient à la nature particulière de l'estomac, dont les parois ne sont pas endosmotiques pour le curare. Un autre des caractères des plus importants de cet empoisonnement, c'est l'abolition complète des propriétés du système nerveux. (Pelouze et Bernard.)

Il résulte des recherches intéressantes publiées dans ces derniers temps par M. Alvaro Reynoso sur le curare :

1° Que le chlore et le brôme décomposent le curare et neutralisent complétement l'effet de ce poison ;

2° Que l'iode altère le curare sans le détruire, et peut être employé également pour arrêter l'intoxication ;

3° Que l'acide azotique, dont l'emploi a été conseillé par Fontana pour laver les blessures occasionnées par les flèches enduites de curare, agit faiblement sur le poison, et que l'action de cet acide doit être attribuée surtout à sa causticité ;

4° Que l'acide sulfurique concentré, dont Fontana s'est servi avec avantage pour combattre les effets du curare, n'altère pas le poison, mais en empêche l'absorption parce qu'il racornit les vaisseaux et les tissus ;

5° Que certains sels, parmi lesquels nous citerons l'iodure et le bromure de potassium, retardent, par une cause encore inexpliquée, l'action, ordinairement si prompte, du curare sur l'économie animale.

PIPÉRINE. $C^{34}H^{18}AzO^{6}$.

C^{34}	2550,00	71,83
H^{18}	225,00	6,33
Az	175,00	4,92
O^{6}	600,00	16,92
	3550,00	100,00

La pipérine a été découverte par OErstedt, dans les différents poivres. On l'obtient en traitant le poivre long par l'alcool, qui dissout la pipérine et une substance résineuse. On évapore l'alcool et on traite le résidu par une eau alcaline qui enlève la résine ; la pipérine est reprise alors par l'alcool et peut être purifiée facilement par deux cristallisations successives.

La pipérine est blanche ; elle cristallise facilement en beaux prismes quadrilatères ; elle est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther ; son véritable dissolvant est l'alcool. Lorsqu'on la chauffe, elle entre en fusion et se décompose bientôt. Elle contracte avec les acides énergiques des combinaisons qui sont facilement détruites par l'eau. La pipérine est donc, comme la caféine, une base organique très faible.

L'acide azotique attaque vivement la pipérine et la convertit en un corps brun qui, traité par la potasse, donne une base nouvelle, la *pipéridine*. (M. Wertheim.)

La même transformation s'opère lorsqu'on distille la pipérine en présence de la potasse caustique. (M. Cahours.)

La pipérine paraît être une combinaison d'aniline avec un acide azoté particulier qui pourrait reproduire la pipérine en se combinant avec l'aniline dans la proportion de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base. (MM. Rochleder et Wertheim.)

PIPÉRIDINE. $C^{10}H^{11}Az$.

C^{10}	750,00	70,58
H^{11}	137,50	12,94
Az	175,00	16,48
	1062,50	100,00

(M. Cahours.)

Cette base est liquide et incolore ; son odeur rappelle à la fois celle du poivre et de l'ammoniaque ; sa saveur est caustique. Elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et se dissout en toutes proportions dans l'eau.

La pipéridine précipite tous les sels métalliques que précipite l'ammoniaque ; elle se distingue toutefois de cet alcali en ce qu'elle ne dissout pas les oxydes de zinc et de cuivre.

Le sulfure de carbone, les chlorures d'acétyle, de benzoïle, de cumyle, transforment la pipéridine en des composés analogues aux amides, tels que :

L'acide pipérylsulfocarbamique..........	$C^{22}H^{22}Az^2S^4$.	Cahours.
La pipérylbenzamide...............	$C^{24}H^{15}AzO^2$.	
La pipérylcuminamide..............	$C^{30}H^{21}AzO^2$.	

Les éthers iodhydriques de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de

pomme de terre, en agissant sur la pipéridine, donnent naissance aux bases suivantes :

Éthylpipéridine	Az,($C^{10}H^{10}$,C^4H^5).	Cahours.
Méthylpipéridine	Az,($C^{10}H^{10}$,C^2H^3).	
Amylpipéridine.	Az,($C^{10}H^{10}$,$C^{10}H^{11}$).	

L'action de l'éther iodhydrique sur l'éthylpipéridine produit l'*oxyde de biéthylpipérylammonium* $C^{10}H^{10}$,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO. On obtient dans les mêmes conditions l'*oxyde de diméthylpipérylammonium* $C^{10}H^{10}$,C^2H^3, C^2H^3,AzO,HO. (M. Cahours.)

L'acide cyanique et le chlorure de cyanogène convertissent la pipéridine en un composé analogue à l'urée, et qui a reçu le nom de *pipérylurée.*

Lorsqu'on ajoute de la pipéridine dans l'éther cyanique de l'alcool, le mélange se prend en une masse cristalline : le corps formé dans ces circonstances est de l'*éthylpipérylurée.*

En remplaçant l'éther cyanique de l'alcool par du cyanure de méthylène, on obtient la *méthylpipérylurée.*

Ces trois corps ont pour formules :

$C^{12}H^{12}Az^2O^2$.	Pipérylurée.
$C^{12}H^{11}(C^4H^5)Az^2O^2$.	Éthylpipérylurée.
$C^{12}H^{11}(C^2H^3)Az^2O^2$.	Méthylpipérylurée.

La pipéridine se combine facilement avec les acides ; plusieurs sels de pipéridine s'obtiennent en beaux cristaux. Ce sont :

Le chlorhydrate de pipéridine. .	$C^{10}H^{14}Az$,HCl.
Le chloroplatinate.	$C^{10}H^{14}Az$,HCl,$PtCl^2$.
L'iodhydrate	$C^{10}H^{14}Az$,HI.
L'azotate	$C^{10}H^{14}Az$,AzO^5,HO.
Le sulfate	$C^{10}H^{14}Az$,SO^3,HO.
L'oxalate.	$C^{10}H^{14}Az$,C^2O^3,HO.

Les autres alcalis que renferment les végétaux étant peu connus, nous nous bornerons à indiquer dans le tableau suivant les propriétés principales et l'origine de ceux qui ont été le plus étudiés :

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Aconitine. . . $C^{60}H^{47}AzO^{14}$.	L'aconitine offre tantôt l'aspect de grains blancs et pulvérulents, tantôt l'apparence d'une masse vitreuse translucide. Cette base est inodore, amère, vénéneuse, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans l'éther, et très soluble dans l'alcool. Elle fond à 80° et se décompose au-dessus de 120°. L'acide sulfurique lui communique une teinte jaune qui vire bientôt au rouge violacé. L'iode produit avec l'aconitine un composé couleur de kermès. Les sels d'aconitine cristallisent difficilement. (M. Stahlschmidt.)	On l'extrait de l'*Aconitum napellus*. (Hesse.)
Agrostemmine.	Cette base est cristallisable, de couleur jaune, très fusible, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique la colore en rouge. Elle forme avec plusieurs acides des sels qui cristallisent facilement. Ce sont: le *sulfate*, le *chlorure double d'or et d'agrostemmine*, le *chlorure double de platine et d'agrostemmine*.	L'agrostemmine se retire des semenc. de la nielle des blés (*Agrostemma githago*). (M. Schulze.)
Atropine . . . $C^{34}H^{23}AzO^{6}$.	L'atropine se présente tantôt sous la forme d'aiguilles incolores, tantôt sous l'aspect d'une masse amorphe et transparente. Cette base est vénéneuse, fusible à 80°, légèrement volatile, peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther. Les dissolutions d'atropine, évaporées à l'air, prennent une odeur nauséabonde. Les sels d'atropine sont cristallisables et vénéneux. Ils ne sont précipités par le tannin qu'après avoir été additionnés d'acide chlorhydrique.	Cette base existe dans la belladone (*Atropa belladona*) et dans les graines de stramonium (*Datura stramonium*). (Geiger, Hesse, Mein.)
Colchicine	La colchicine forme des prismes ou des aiguilles incolores, inaltérables à l'air, fusibles à une douce chaleur, solubles dans l'alcool, l'eau et l'éther. Cette base est amère et vénéneuse. Elle prend sous l'influence de l'acide azotique concentré une coloration violette qui vire peu à peu au vert-olive, puis au jaune. L'acide sulfurique lui communique une teinte brune. Les sels de colchicine sont généralement cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. Les acides minéraux, le bichlorure de platine et le tannin en séparent la colchicine.	La colchicine provient du colchique d'automne (*Colchicum autumnale*). (Geiger, Pelletier et Caventou.)
Corydaline . . $C^{45}H^{27}AzO^{18}$. (Ruickholdt.)	Cet alcali est cristallisable, d'un blanc grisâtre, fusible au-dessous de 100°, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans les alcalis et l'éther. Il brunit sous l'influence directe des rayons du soleil et se colore en rouge au contact de l'acide azotique bouillant. La corydaline forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, sulfurique et acétique.	On retire la corydaline de la racine de corydale (*Corydalis bulbosa*) et de la racine d'aristoloche (*Aristolochia serpentaria*). (M. Wackenroder.)

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Delphine	Cette base est pulvérulente, légèrement jaunâtre, d'une saveur âcre et insupportable. Elle fond à 120°.	La delphine se retire des semences de staphisaigre (*Delphinium staphisagria*. (MM. Lassaigne et Feneulle.)
Émétine	L'émétine récemment préparée est jaunâtre, mais elle brunit rapidement au contact de l'air. Cette base est amère, inodore, à peu près insoluble dans l'éther et l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool. Elle fond à 50°. L'émétine, introduite dans les voies digestives, détermine des vomissements.	Cette base provient du *Cephaelis ipecacuanha*. (Pelletier et Magendie.)
Hyoscyamine	L'hyoscyamine se présente tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallin. Cette base, parfaitement desséchée, est inodore; mais lorsqu'elle est humide, elle possède une odeur désagréable qui rappelle celle du tabac. L'eau, l'alcool et l'éther dissolvent l'hyoscyamine. Les acides la décomposent à chaud. L'iode forme avec l'hyoscyamine un composé couleur de kermès. Quand on chauffe l'hyoscyamine, elle fond, puis se volatilise en s'altérant partiellement. Prise intérieurement, l'hyoscyamine agit comme un poison narcotique. Les sels d'hyoscyamine sont presque tous cristallisables et vénéneux.	L'hyoscyamine s'extrait de la jusquiame (*Hyoscyamus niger*). (Geiger et Hesse.)
Jervine. . . . $C^{60}H^{45}Az^{2}O^{5}$. (Will.)	La jervine est cristalline, incolore, à peu près insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, et assez soluble dans l'alcool. Elle perd à 100° 4 équivalents d'eau de cristallisation, fond au-dessus de cette température et se décompose vers 200°. La jervine forme des sels solubles dans l'eau avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.	On la retire de la racine de l'ellébore blanc (*Veratrum album*). (E. Simon.)
Lobéline	Cet alcali est oléagineux, volatil en partie, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un narcotique violent. La lobéline forme avec les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique et oxalique, des sels cristallisables qui sont précipités par le tannin.	La lobéline se trouve dans le *Lobelia inflata*. (MM. Bastick et Procter.)
Ménispermine. $C^{18}H^{12}AzO^{2}$.	La ménispermine est blanche, cristalline, fusible à 120°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne paraît pas être vénéneuse.	On extrait la ménispermine du *Menispermum cocculus*. (Pelletier et Coriol.)
Picrotoxine . . $C^{10}H^{6}O^{4}$. (Oppermann.)	La picrotoxine cristallise en prismes quadrilatères incolores, qui sont inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur amère et neutres aux réactifs colorés. Cette base se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides la dissolvent aussi, mais sans former de sels. Elle est vénéneuse. La baryte, la chaux, la strontiane et l'oxyde	La picrotoxine se retire de la coque du Levant. (Boullay.)

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
	de plomb se combinent avec la picrotoxine.	
Oxyacanthine	Cette base est blanche, fusible, cristallisable, d'une saveur âcre et amère, à peu près insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Les sels d'oxyacanthine ont une saveur amère ; plusieurs d'entre eux ont été obtenus à l'état cristallin.	L'oxyacanthine se retire de la racine d'épine-vinette. (Polex.)
Pélosine . . . $C^{36}H^{31}AzO^{6}$.	La pélosine hydratée est pulvérulente, inodore, insoluble dans l'eau, d'une saveur à la fois douce et amère. Elle s'altère au contact de l'air et se résinifie par l'action de l'acide azotique. Lorsqu'on la chauffe à 100°, elle perd de l'eau et devient soluble dans l'alcool et l'éther ; sa solution éthérée la dépose, par l'évaporation, sous la forme d'un vernis amorphe et transparent.	On l'extrait de la racine de *Pareira brava*. (M. Wiggers.)
Sanguinarine. $C^{36}H^{17}AzO^{8}$.	Cet alcali est pulvérulent, jaune, insipide, fusible, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Il provoque l'éternument. La sanguinarine se colore en rouge dans une atmosphère qui contient des vapeurs acides. Elle forme avec les acides des sels rouges, d'une saveur amère et très solubles dans l'eau. D'après M. Schiel la sanguinarine est identique avec la chélérythrine.	La sanguinarine provient de la racine de *Sanguinaria canadensis*. (Dana.)
Spartéine. . . $C^{16}H^{13}Az$. . .	La spartéine est huileuse, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur analogue à celle de l'aniline, d'une saveur amère. Elle bout à 287°, et se dissout à peine dans l'eau. Cette base est vénéneuse. Elle précipite le chlorure de cuivre en vert et l'acétate de plomb en blanc.	On retire la spartéine du *Spartium scoparium*. (M. Stenhouse).
Vératrine. . . $C^{34}H^{21}AzO^{6}$.	Cette base est cristalline, verdâtre, fusible, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool. La vératrine est extrêmement vénéneuse. Elle se colore en jaune, puis en rouge au contact de l'acide sulfurique. Les sels formés par la vératrine sont amers et vénéneux.	La vératrine se trouve dans la cévadille (graine de *Veratrum sabadilla*) et dans l'ellébore blanc (*Veratrum album*). (Meissner.)

ALCALIS ARTIFICIELS.

BASES EXTRAITES DE L'HUILE DE HOUILLE.

On avait annoncé depuis longtemps que les matières neutres azotées donnaient naissance, par leur distillation, à des alcalis organiques volatils.

MM. Runge et Hoffmann ont examiné cette question dans ces derniers temps et sont parvenus à retirer de l'huile de houille trois alcalis volatils particuliers.

Les huiles qui proviennent de la distillation de la houille peuvent être divisées en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau.

Les bases se trouvent dans l'huile pesante.

KYANOL, OU ANILINE. $C^{12}H^7Az$.

C^{12}	900,00	77,41
H^7	87,50	7,52
Az	175,00	15,07
	1162,50	100,00

Cet alcali se produit dans un grand nombre de circonstances; il a été nommé successivement *cristallin* par M. Unverdorben, *aniline* par M. Fritzsche, *benzidame* par M. Zinin, et *phényliaque* par M. Hoffmann.

Propriétés.

L'aniline est liquide, incolore; elle ne se solidifie pas à — 20°; elle forme sur le papier des taches qui disparaissent par la chaleur. Elle bout à 182°. Elle est peu soluble dans l'eau, et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur est égale à 3,022. (M. Barral.)

La formule $C^{24}H^{14}Az^2$ correspond à 4 volumes d'aniline.

La saveur de l'aniline est brûlante : cette base est plus lourde que l'eau; sa densité est 1,028. Lorsqu'on l'expose à l'air, elle se résinifie et verdit le sirop de violette.

L'aniline n'exerce aucune action sur la lumière polarisée (M. Laurent.)

L'aniline dissout à chaud le soufre, le phosphore; elle paraît être vénéneuse; elle est sans action sur le papier de tournesol.

Quand on retire l'aniline de sa combinaison avec l'acide oxalique, on obtient un hydrate qui a pour formule : $C^{12}H^{7}Az,HO$.

L'acide azotique fumant colore l'aniline en bleu ; la chaleur la plus faible fait passer au jaune cette teinte bleue, et détermine une réaction très vive dans laquelle l'aniline se convertit en acide carbazotique.

L'aniline prend une belle teinte bleue sous l'influence des hypochlorites alcalins ou d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Ces réactions caractéristiques permettent de reconnaître facilement l'aniline.

Le protochlorure de phosphore agit vivement sur l'aniline, et donne naissance à un corps cristallisable.

L'essence d'amandes amères donne avec l'aniline de la benzoïlanilide $C^{26}H^{11}Az$.

Lorsqu'on fait réagir sur l'aniline : 1° l'éther bromhydrique ou l'éther iodhydrique de l'alcool ordinaire; 2° le bromure ou l'iodure de méthylène; 3° le bromure et l'iodure d'amylène; 4° l'iodure de cétyle, on obtient de l'iodhydrate ou du bromhydrate d'*éthylaniline*, du bromhydrate ou de l'iodhydrate de *méthylaniline*, du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'*amylaniline*, de l'iodhydrate de *cétylaniline*.

Ces différents sels, décomposés par la potasse ou l'oxyde d'argent, donnent des bases organiques nouvelles, dont voici les formules :

$C^{16}H^{11}Az$	Éthylaniline.	Hoffmann.
$C^{14}H^{9}Az$.	Méthylaniline.	
$C^{22}H^{17}Az$	Amylaniline.	
$C^{44}H^{39}Az$	Cétylaniline.	Fridau.

L'éthylaniline, l'amylaniline, la cétylaniline, traitées par les éthers iodhydriques de l'alcool, de l'huile de pomme de terre, de l'éthal, se transforment en iodhydrates de *biéthylaniline*, de *biamylaniline*, de *bicéthylaniline*, dont les bases peuvent être isolées à l'aide de la potasse ou de l'oxyde d'argent. Ce sont :

La biéthylaniline	$C^{20}H^{15}Az$.	Hoffmann.
La biamylaniline	$C^{32}H^{27}Az$.	
La bicéthylaniline.	$C^{76}H^{71}Az$.	Fridau.

Il existe une analogie incontestable entre les alcaloïdes dérivés des radicaux alcooliques et les bases organiques que nous venons de citer : on peut en effet les considérer comme de l'ammoniaque dans laquelle 2 ou 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un nombre

correspondant de molécules organiques, et écrire leurs formules de la manière suivante :

$Az(H,C^{12}H^5,C^4H^5)$.	Éthylaniline.
$Az(C^{12}H^5,2C^4H^5)$.	Biéthylaniline.
$Az(H,C^{12}H^5,C^2H^3)$.	Méthylaniline.
$Az(H,C^{12}H^5,C^{10}H^{11})$	Amylaniline.
$Az(C^{12}H^5,2C^{10}H^{11})$.	Biamylaniline.
$Az(H,C^{12}H^5,C^{32},H^{33})$.	Céthylaniline.
$Az(C^{12}H^5,2C^{32}H^{33})$.	Bicéthylaniline.

M. Hoffmann, à qui l'on doit ces recherches intéressantes sur l'action mutuelle des éthers et de l'aniline, est parvenu dernièrement à remplacer dans l'éthylaniline et dans la méthylaniline un autre équivalent d'hydrogène par les groupes organiques C^2H^3 (méthyle), $C^{10}H^{11}$ (amyle), et a produit ainsi :

La méthyléthylaniline.	$Az(C^{12}H^5,C^2H^3,C^4H^5)$.
L'amyléthylaniline.	$Az(C^{12}H^5,C^{10}H^{11},C^4H^5)$.
L'amylméthylaniline.	$Az(C^{12}H^5,C^{10}H^{11},C^2H^3)$.

L'aniline forme des sels cristallisés avec les différents acides, et précipite le chlorure de mercure. Elle peut donner des composés platiniques analogues aux composés ammoniaco-platiniques :

1° Un sel violet correspondant au sel vert de Magnus : $PtCl,C^{12}H^7Az$;

2° Un sel rose correspondant au sel de Reiset : $PtCl^2,C^{12}H^7Az$;

3° Un sel grenat qui constitue le chlorhydrate du sel violet : $PtCl,C^{12}H^7Az,HCl$.

Le bichlorure de platine forme en outre, avec le chlorure d'aniline, un composé qui a pour formule : $PtCl^2,C^{12}H^7Az,HCl$. (M. Raewsky.)

L'aniline se comporte dans ses réactions exactement comme l'ammoniaque ; on obtient, en effet, des composés qui correspondent aux amides de la série ammoniacale, et qui ne diffèrent des sels d'aniline que par de l'eau. On prépare ainsi :

1° De l'*oxanilide* $C^2O^2,C^{12}H^6Az$, en soumettant à la distillation de l'oxalate d'aniline ;

2° De la *formanilide* $C^2HO^2,C^{12}H^6Az$;

3° De la *benzanilide* $C^{14}H^5O^2,C^{12}H^6Az$, en mélangeant du chlorure de benzoïle et de l'aniline ;

4° L'*acide sulfanilique* $S^2O^5,C^{12}H^6Az$ correspondant à l'acide oxamique C^4O^5,AzH^2 ; l'acide sulfanilique se produit dans la distillation du sulfate d'aniline. (M. Gerhardt.)

Dans la réaction du sulfure de carbone sur l'aniline, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il reste de la *sulfocarbanilide* $CS,C^{12}H^6Az$. (M. Hoffmann.)

Si l'on fait réagir sur ce corps de la potasse alcoolique, le soufre se trouve remplacé par de l'oxygène, et l'on obtient la *carbanilide* $CO,C^{12}H^6Az$.

Le chlorure de cyanogène, l'eau et l'aniline ont donné la *chlorocyanilide* $C^6Az^3Cl,C^{24}H^{12}Az^2$. (M. Laurent.)

En faisant réagir du fluorure de silicium sur de l'aniline, on a obtenu la *fluosilicanilide*. (MM. Laurent et Delbos.)

Aux anilides précédemment citées, nous ajouterons les suivantes obtenues par MM. Laurent, Gerhardt et Cahours.

ACIDES ANILIDIQUES CORRESPONDANT AUX ACIDES AMIDIQUES.

1° Acide oxanilique.	$C^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
2° Acide succinanilique.	$C^8H^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
3° Acide phtalanilique.	$C^{16}H^4C^5,C^{12}H^6Az,HO$.
4° Acide subéranilique.	$C^{16}H^{12}O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
5° Acide camphoranilique.	$C^{21}H^{14}O^5,C^{12}H^6Az,HO$.

ANILIDES CORRESPONDANT AUX AMIDES.

1° Succinanilide	$C^{32}H^{16}Az^2O^4$.
2° Subéranilide.	$C^{40}H^{24}Az^2O^4$.
3° Oxaluranilide	$C^{18}H^9Az^3O^6$.
4° Anisanilide	$C^{28}H^{13}AzO^4$.
5° Benzilanilide	$C^{40}H^{17}AzO^4$.
6° Cinnamanilide	$C^{30}H^{13}AzO^2$.
7° Cuminanilide	$C^{20}H^{17}AzO^2$.

ANILES CORRESPONDANT AUX NITRILES.

1° Succinanile.	$C^{20}H^9AzO^4$.
2° Phtalanile	$C^{28}H^9AzO^4$.
3° Camphoranile	$C^{32}H^{19}AzO^4$.

L'aniline se prête parfaitement aux phénomènes de substitution et donne des corps dans lesquels l'hydrogène de l'aniline est remplacé par du chlore, du brôme, de l'acide hypo-azotique, etc. Lorsque la substitution n'a pas été poussée trop loin, les corps dérivés de l'aniline restent basiques. Ainsi les composés $C^{12}H^6ClAz$, $C^{12}H^6BrAz$, $C^{12}H^6(AzO^4)Az$, sont des bases et se combinent avec les acides pour former des sels, tandis que les corps $C^{12}H^5Br^2Az$, — $C^{12}H^4Br^3Az$, — $C^{12}H^4Cl^3Az$, — $C^{12}H^4ClBr^2Az$, ont perdu leurs propriétés basiques.

Pour obtenir les corps précédents qui dérivent de l'aniline par substitution, on ne fait pas agir seulement le chlore ou l'acide azotique sur

l'aniline, mais on soumet à l'influence des alcalis la chlorisatine, la bromisatine, etc., qui, en se décomposant, donnent de la chloraniline, de la bromaniline. (MM. Hoffmann et Muspratt.)

Préparation.

L'aniline se forme :

1° En chauffant dans un tube fermé de l'acide phénique saturé d'ammoniaque : c'est ce qui la fait considérer à juste titre comme l'amide de l'acide phénique ;

2° Dans l'action de la potasse alcoolique ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitro-benzène (M. Zinin);

3° Dans la distillation de l'acide anthranilique et de l'acide carbanilique qui se dédoublent en acide carbonique et en aniline (MM. Fritzsche et Chancel) ;

4° Dans l'action de la potasse sur l'indigo ou sur l'isatine (M. Fritzsche);

5° Dans la distillation de la chaux avec le nitro-benzoène ou la salicylamide.

On obtient surtout l'aniline avec facilité en chauffant avec un excès de potasse l'indigo, qui donne ainsi de 18 à 20 pour 100 d'aniline.

L'huile de goudron de houille contient une quantité notable d'aniline, que l'on peut extraire de la manière suivante :

On agite cette huile avec de l'acide chlorhydrique ; la liqueur, clarifiée par le repos, est évaporée jusqu'à ce qu'elle dégage des vapeurs piquantes. On la filtre, puis on la traite par la potasse caustique qui précipite l'aniline et la quinoléine. Ces deux bases ainsi obtenues sont fortement colorées par des huiles neutres empyreumatiques. Pour les purifier, on les dissout dans l'éther et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, qui se divise immédiatement en deux couches distinctes : la couche inférieure est une dissolution acide des deux chlorhydrates d'aniline et de quinoléine; la couche supérieure est de l'éther chargé des huiles colorantes. On décante la liqueur acide et on la décompose par la potasse caustique ; l'aniline et la quinoléine, mises en liberté, peuvent alors être séparées par la distillation. En ayant le soin de recueillir les produits qui distillent dans trois récipients différents, on trouve de l'aniline pure dans le récipient intermédiaire. (M. Hoffmann.)

CHLORANILINE. $C^{12}H^6ClAz$.

La chloraniline a été découverte par M. Hoffmann. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les huiles essentielles. Ses cristaux ont la forme d'octaèdres réguliers ; son odeur est agréable, sa saveur aroma-

tique et brûlante. Elle est très volatile : son action sur les couleurs végétales est nulle.

M. Hoffmann a examiné les sels suivants :

Sulfate de chloraniline.	$C^{12}H^6ClAz,SO^3,HO$.
Bi-oxalate de chloraniline	$C^{12}H^6ClAz,2C^2O^3,3HO$.
Chlorhydrate de chloraniline	$C^{12}H^6ClAz,HCl$.
Chloroplatinate de chloraniline . . .	$C^{12}H^6ClAz,HCl,PtCl^2$.

La chloraniline s'obtient en traitant la chlorisatine par la potasse. Sous l'influence d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, elle produit d'abord de l'acide chlorophénisique et ensuite du *chloranile*.

Par l'action du chlore, elle donne de l'acide chlorophénisique et de l'*aniline trichlorée* $C^{12}H^4Cl^3Az$, qui est une substance neutre.

Le brôme, en réagissant sur la chloraniline, donne de la *chlorodibromaniline* qui a pour formule : $C^{12}H^4ClBr^2Az$.

La chaux anhydre transforme la chloraniline en aniline.

La chloraniline, chauffée à 100° en présence de l'éther bromhydrique, donne une base nouvelle, l'*éthylchloraniline*, qui a pour formule : $Az(H,C^{12}H^4Cl,C^4H^5)$.

Sous l'influence de l'éther bromhydrique, l'éthylchloraniline se convertit en *biéthylchloraniline* $Az(C^{12}H^4Cl,C^4H^5,C^4H^5)$. (M. Hoffmann.)

ANILINE BICHLORÉE. $C^{12}H^5Cl^2Az$.

La découverte de l'aniline bichlorée est due à M. Hoffmann, qui l'a obtenue en faisant réagir la potasse sur la bichlorisatine.

BROMANILINE. $C^{12}H^6BrAz$.

La bromaniline est incolore et cristallise en octaèdres réguliers : à 50°, elle se transforme en une huile violette qui, en se solidifiant, fait descendre le thermomètre à 16°. On l'obtient par l'action de la potasse sur la bromisatine. M. Hoffmann, qui l'a obtenue le premier, a étudié les sels suivants :

Oxalate de bromaniline.	$C^{12}H^6BrAz,C^2O^3,HO$.
Chlorhydrate de bromaniline	$C^{12}H^6BrAz,HCl$.
Chloroplatinate de bromaniline . . .	$C^{12}H^6BrAz,HCl,PtCl^2$.

L'action de l'éther iodhydrique sur la bromaniline donne une base organique nouvelle, l'*éthylbromaniline* $Az(H,C^{12}H^4Br,C^4H^5)$. (M. Hoffmann.)

BIBROMANILINE. $C^{12}H^5Br^2Az$.

La bibromaniline, ou aniline bibromée, a été étudiée, pour la première fois, par M. Hoffmann. Cette base cristallise en prismes quadrilatères ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, et fond entre 50° et 60°. Ses combinaisons avec les acides présentent peu de stabilité. On l'obtient en traitant la bibromisatine par la potasse.

Bromaniloïde. — On obtient, par l'action du brôme sur l'aniline, la bromaniline et la bibromaniline, une substance neutre $C^{12}H^4Br^3Az$, que M. Fritzsche avait appelée *bromaniloïde*, et que M. Hoffmann a nommée *aniline tribromée.*

IODANILINE. $C^{12}H^6IAz$.

L'iode se dissout dans l'aniline en produisant un liquide coloré en brun qui contient de l'iodhydrate d'aniline, et une base isolée, l'*iodaniline*, que l'ammoniaque précipite de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique et dans laquelle 1 équivalent d'iode remplace un des équivalents d'hydrogène de l'aniline. Cette nouvelle base iodée, découverte et étudiée par M. Hoffmann, présente beaucoup d'analogie avec l'aniline, et surtout avec la chloraniline et la bromaniline : son odeur est vineuse et agréable, sa saveur aromatique et brûlante ; elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone et les huiles grasses.

M. Hoffmann s'est assuré que, contrairement aux prévisions de la théorie, elle offre des formes incompatibles avec celles de la chloraniline et de la bromaniline : les cristaux d'iodaniline sont prismatiques et, après avoir été fondus et solidifiés, ils ne donnent pas, comme ceux de chloraniline et de bromaniline, des clivages octaédriques.

Les sels d'iodaniline cristallisent avec la même facilité que ceux d'aniline; ils sont en général moins solubles que ces derniers. L'iodaniline est une base moins énergique que l'aniline; celle-ci la déplace de ses diverses combinaisons salines. Elle précipite l'alumine de ses sels.

Le chlore donne avec l'iodaniline les mêmes produits qu'avec l'aniline, c'est-à-dire de la trichloraniline et de l'acide chlorophénésique.

Le brôme se comporte d'une manière semblable et produit dans une dissolution alcoolique d'iodaniline, une masse cristalline de tribromaniline pure. Ces résultats sont analogues à ceux qu'a fait connaître M. Bouchardat sur l'iodoforme; il a montré que cette combinaison se transforme en chloroforme ou en bromoforme , quand on la traite par le chlore ou par le brôme.

L'amalgame de potassium ramène facilement la chloraniline et la bromaniline à l'état d'aniline. (MM. Hoffmann et Kolbe.)

CYANILINE. $CyC^{12}H^7Az$.

Le cyanogène se combine directement avec l'*aniline* et produit un nouvel alcali organique, la *cyaniline*, dans lequel les principaux caractères de l'aniline ne sont pas altérés.

La cyaniline est incolore, inodore, insipide; elle se dépose de l'alcool sous formes de petites lames cristallines minces, douées d'un éclat argentin particulier. L'eau ne la dissout pas. Elle fond à 220° environ. On l'obtient par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Les principaux sels à base de cyaniline sont :

Chlorhydrate de cyaniline.	$CyC^{12}H^7Az,HCl$.
Bromhydrate de cyaniline.	$CyC^{12}H^7Az,HBr$.
Iodhydrate de cyaniline.	$CyC^{12}H^7Az,HI$.
Azotate de cyaniline.	$CyC^{12}H^7Az,AzO^5$.
Chloroplatinate de cyaniline.	$CyC^{12}H^7Az,HCl,PtCl^2$.
Chloro-aurate de cyaniline	$CyC^{12}H^7Az,HCl,Au^2Cl^3$.

(M. HOFFMANN.)

Lorsqu'on fait passer du chlorure de cyanogène à travers une dissolution de cyaniline dans l'éther anhydre, il se produit du chlorhydrate d'éthylaniline et une base nouvelle, l'*éthylcyaniline*, qui a pour formule $Az[H,(C^{12}H^4Cy),C^4H^5]$. (MM. Cahours et Cloëz.)

NITRANILINE. $C^{12}H^6(AzO^4)Az$.

MM. Hoffmann et Muspratt, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrobenzide, ont obtenu une base qui représente de l'aniline dans laquelle 1 équivalent de vapeur d'acide hypo-azotique a pris la place de 1 équivalent d'hydrogène : ils ont appelé cette base *nitraniline*.

La nitraniline cristallise en aiguilles jaunes ; elle fond à 110°, bout à 285° et se volatilise sans décomposition. Elle est presque insoluble dans l'eau froide et se dissout assez facilement dans l'eau bouillante. MM. Hoffmann et Muspratt ont examiné le chlorhydrate, le chloroplatinate et le bioxalate de nitraniline.

Si on laisse se prolonger l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrobenzide, on n'obtient plus de nitraniline, mais bien une nouvelle base, appelée *semibenzidame*, et qui a pour formule $C^6H^4Az^2$. (M. Zinin.)

La nitraniline se dissout à chaud dans l'éther bromhydrique et produit du *bromhydrate d'éthylnitraniline*, qui, décomposé par la potasse, donne l'*éthylnitraniline*, $Az[H,(C^{12}H^4,AzO^4),C^4H^5]$. (M. Hoffmann.)

MÉLANILINE. $C^{26}H^{13}Az^{3}$.

L'action du chlorure et du bromure de cyanogène sur l'aniline a donné à M. Hoffmann un nouvel alcaloïde, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, etc., et qu'il a appelé *mélaniline*. La mélaniline est inodore, elle fond entre 120° et 130°; sa dissolution alcoolique a une odeur amère persistante. L'eau de chlore, ajoutée peu à peu, transforme le chlorhydrate de mélaniline en *chlorhydrate de mélaniline bichlorée* $C^{26}H^{11}Cl^{2}Az^{3},HCl$. L'action du brôme est analogue à celle du chlore; on obtient ainsi la *mélaniline bibromée* $C^{26}H^{11}Br^{2}Az^{3}$, qui se dépose de sa dissolution alcoolique en paillettes blanches, presque insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'éther. La *mélaniline bi-iodée* s'obtient indirectement par l'action du chlorure de cyanogène sur une dissolution éthérée d'aniline iodée.

La *mélaniline binitrée* $C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az^{3}$ se produit aussi indirectement par l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline nitrée.

M. Hoffmann obtient la *bicyamélaniline* par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Elle a pour formule $Cy^{2}C^{26}H^{13}Az^{3}$.

ÉTHYLANILINE. $C^{16}H^{11}Az$.

Cette base est oléagineuse, incolore, douée d'un pouvoir réfringent très considérable. Son odeur rappelle faiblement celle de l'aniline. Sa densité, prise à 18°, est de 0,954.

L'éthylaniline ne bleuit pas comme l'aniline au contact de l'hypochlorite de chaux. Elle s'enflamme lorsqu'on la laisse tomber goutte à goutte sur de l'acide chromique sec.

Le brôme attaque l'éthylaniline et donne naissance à deux corps différents : l'un est basique, on ne l'a pas encore étudié; l'autre est neutre, et présente les caractères de la tribromaniline.

Le cyanogène s'unit facilement à l'éthylaniline et produit une base nouvelle, la *cyanéthylaniline* $C^{16}H^{11}AzCy$.

En traitant l'éthylaniline par le chlorure de cyanogène, on obtient une substance huileuse, neutre aux réactifs colorés, et le chlorhydrate d'une base particulière volatile.

Le chlorure d'or et le protochlorure de mercure forment avec l'éthylaniline des composés peu stables et de couleur jaune.

Les sels d'éthylaniline sont remarquables par leur solubilité dans l'eau. Ils cristallisent difficilement

Le *bromhydrate d'éthylaniline* $C^{16}H^{11}Az,HBr$ se dépose d'une dissolu-

tion alcoolique en tables quadrangulaires de grande dimension. Ce sel, chauffé avec ménagement, se sublime sous la forme d'aiguilles ; mais si on le soumet brusquement à l'action d'une température élevée, il se dédouble en aniline et en éther bromhydrique.

Le *chloroplatinate d'éthylaniline* a pour formule $C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^2$.

Pour obtenir l'éthylaniline, on fait réagir à une douce chaleur, dans un tube de verre scellé à la lampe, un grand excès d'éther bromhydrique sur de l'aniline : il se produit du bromhydrate d'éthylaniline qui, décomposé par une dissolution de potasse, donne l'éthylaniline. On purifie cette base en la distillant sur des fragments de potasse caustique.

(M. Hoffmann.)

MÉTHYLÉTHYLANILINE. $C^{18}H^{13}Az$.

Cet alcali est liquide ; il possède la même odeur que l'aniline ; mais on le distingue facilement de cette dernière base parce qu'il ne bleuit pas au contact de l'hypochlorite de chaux.

Les sels de méthyléthylaniline sont très solubles ; ils cristallisent difficilement.

La méthyléthylaniline s'obtient à l'état de bromhydrate quand on traite l'éthylaniline par l'éther méthylbromhydrique. En décomposant le bromhydrate de méthyléthylaniline par la potasse, on met en liberté la méthyléthylaniline. (M. Hoffmann.)

BIÉTHYLANILINE. $C^{20}H^{15}Az$.

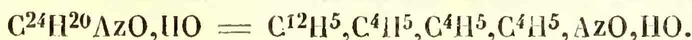
La biéthylaniline est liquide ; sa densité, prise à 18°, est de 0,939. Cette base entre en ébullition vers 214° ; elle ne se colore pas au contact de l'hypochlorite de chaux.

On a analysé deux sels de biéthylaniline. Ce sont :

Le bromhydrate de biéthylaniline.	$C^{20}H^{15}Az,HBr$.
Le chloroplatinate de biéthylaniline.	$C^{20}H^{15}Az,HCl$.

La biéthylaniline se prépare de la manière suivante : On fait réagir pendant cinq ou six heures de l'éther bromhydrique sur de l'éthylaniline. Il se forme du bromhydrate de biéthylaniline qui, traité par une dissolution de potasse, abandonne la biéthylaniline. (M. Hoffmann.)

OXYDE HYDRATÉ DE TRIÉTHYLOPHÉNYLAMMONIUM.


$C^{24}H^{20}AzO,HO = C^{12}H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$.

Cette base n'a été obtenue qu'en dissolution. Lorsqu'on cherche à la faire cristalliser, elle se décompose en eau, en gaz oléfiant et en biéthylaniline.

L'oxyde de triéthylophénylammonium forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et oxalique.

Le *chloroplatinate de triéthylophénylammonium* $C^{24}H^{20}AzCl,PtCl^2$ est un précipité amorphe, d'un jaune clair, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

On prépare l'oxyde de triéthylophénylammonium en faisant réagir pendant douze heures, à la température de 100°, l'éther iodhydrique de l'alcool sur la biéthylaniline et en décomposant ensuite par l'oxyde d'argent hydraté le bromhydrate qui s'est produit. (M. Hoffmann.)

MÉTHYLANILINE. $C^{14}H^9Az$.

La méthylaniline est oléagineuse, incolore, d'une odeur particulière, qui rappelle celle de l'aniline. Elle bout à 192°, et prend une teinte violette au contact de l'hypochlorite de chaux.

Le chlorure de cyanogène gazeux, en traversant une dissolution de méthylaniline dans l'éther, produit une base nouvelle, la *méthylcyaniline*. (MM. Cahours et Cloëz.)

Les sels de méthylaniline sont moins solubles que ceux de l'éthylaniline.

Pour obtenir la méthylaniline, on mélange de l'aniline et de l'éther méthylbromhydrique ; il se forme un bromhydrate de méthylaniline, dont on sépare la base au moyen de la potasse caustique.

(M. Hoffmann.)

AMYLANILINE. $C^{22}H^{17}Az$.

Cette base est liquide et incolore ; son odeur, qui, à la température ordinaire, est très agréable, se modifie par l'action de la chaleur et devient répugnante. L'amylaniline est soluble dans l'éther. Elle bout à 258°, et forme avec les acides des sels cristallisables.

L'action du chlorure de cyanogène sur l'amylaniline donne un alcali nouveau qui a reçu le nom d'*amylcyananiline*. (MM. Cahours et Cloëz.)

On obtient l'amylaniline en décomposant par la potasse le bromhydrate d'amylaniline qui se produit par l'action de l'aniline sur l'éther amylbromhydrique. (M. Hoffmann.)

AMYLÉTHYLANILINE. $C^{26}H^{21}Az$.

L'amyléthylaniline est huileuse ; elle bout à 262°. Pour l'obtenir on chauffe pendant deux jours un mélange d'amylaniline et d'éther bromhydrique, puis on décompose par la potasse le bromhydrate qui s'est formé. (M. Hoffmann.)

AMYLMÉTHYLANILINE. $C^{24}H^{19}Az$.

L'amylméthylaniline est oléagineuse, d'une odeur agréable, presque insoluble dans l'eau. Elle produit dans les dissolutions de bichlorure de platine un précipité cristallin de couleur jaune, et qui a pour formule



$$C^{24}H^{19}Az,HCl,PtCl^2.$$

On obtient l'amylméthylaniline en soumettant à la distillation l'oxyde hydraté de méthyléthylamylphénylammonium. (M. HOFFMANN.)

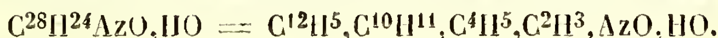
BIAMYLANILINE. $C^{32}H^{27}Az$.

L'action de l'éther amylbromhydrique sur l'amylaniline donne le bromhydrate d'une base nouvelle, la *biamylaniline*.

Cette base est liquide, huileuse ; elle bout entre 275° et 280°, et forme avec les acides des sels à peu près insolubles dans l'eau.

(M. HOFFMANN.)

OXYDE HYDRATÉ DE MÉTHYLÉTHYLAMYLPHÉNYLAMMONIUM.



$$C^{28}H^{24}AzO,HO = C^{12}H^5,C^{10}H^{11},C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO.$$

Cet alcali a une saveur amère. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose en eau, en gaz oléfiant et en méthylamylaniline.

On obtient l'oxyde hydraté de méthyléthylamylphénylammonium en décomposant par l'oxyde d'argent humide l'iodhydrate de méthyléthylamylphénylammonium, qui se produit par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur l'amyléthylaniline. (M. HOFFMANN.)

CÉTYLANILINE. $C^{44}H^{39}Az$.

* La cétylaniline cristallise en paillettes brillantes, qui fondent à 42° et se prennent par le refroidissement en une masse cristalline.

Cette base est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne précipite pas les oxydes métalliques et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Pour l'obtenir, on fait réagir de l'éther cétyliodhydrique sur un excès d'aniline. Il se produit de l'iodhydrate de cétylaniline. Ce sel, lavé successivement avec de l'eau et de l'éther, pour le débarrasser de l'iodhydrate d'aniline qui a pu se former pendant la réaction, est converti en chlorhydrate qu'on décompose par la potasse caustique. *

La cétylaniline, ainsi isolée, est purifiée par de nombreuses cristallisations dans l'alcool. (M. FRIDAU.)

BICÉTYLANILINE. $C^{76}H^{71}Az$.

Cet alcali se produit quand on soumet à l'action d'une température de 110° un mélange d'équivalents égaux de cétylaniline et d'éther cétyl-iodhydrique.

On l'isole par le même procédé que la base précédente.

La bicétylaniline est solide et cristallisable ; elle est plus fusible que la cétylaniline et se dissout en moindre quantité dans l'alcool.

(M. Fridau.)

LEUKOL, OU QUINOLÉINE. $C^{18}H^{7}Az$.

C^{18}	1350,00	83,72
H^{7}	87,50	5,42
Az	175,00	10,86
	1612,50	100,00

Le *leukol* a été découvert par M. Runge dans le goudron de houille. M. Hoffmann a reconnu que cette substance jouit de propriétés alcalines ; M. Gerhardt a constaté l'identité du leukol avec la *quinoléine*, qu'il avait lui-même découverte en distillant avec la potasse un certain nombre d'alcalis organiques, et notamment la quinine.

Cette base est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et brûlante. Elle est très combustible. Un froid de —20° ne la solidifie pas. Elle se résinifie à l'air. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, les huiles fixes et volatiles. Elle entre en ébullition à 239°. Sa densité est égale à 1,081. Elle ne colore pas les hypochlorites alcalins, et ne forme pas avec les acides de sels cristallisables.

Les sels de quinoléine sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine, et forment des composés cristallins.

La quinoléine produit avec l'eau un hydrate qui a pour composition $C^{18}H^{7}Az,3HO$. Cet hydrate, chauffé à 100°, perd 2 équivalents d'eau et devient $C^{18}H^{7}Az,HO$.

Elle forme avec le sulfate de cuivre un précipité bleu de ciel, qui ne change pas de couleur par l'ébullition ; le permanganate de potasse décompose la quinoléine comme l'aniline, en acide oxalique et en ammoniaque. Mais le caractère le plus saillant de la quinoléine consiste dans la propriété qu'elle possède de résister sans se décomposer à une température très élevée ; la formation même de la quinoléine dans les appareils distillatoires des fabriques de gaz pouvait faire prévoir cette grande résistance à l'action de la chaleur.

PYRRHOL. — PICOLINE. — PÉTININE.

M. Runge a encore signalé dans le goudron de houille un troisième alcali organique, le *pyrrhol*, et plus récemment M. Anderson a fait connaître un quatrième alcali contenu dans les mêmes goudrons, et qu'il a décrit sous le nom de *picoline*. La picoline est liquide, bout à 133° ; sa densité à 10° est 0,955. Elle est isomérique avec l'aniline ; sa composition est donc représentée par $C^{12}H^{7}Az$. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences.

Dans la distillation des matières animales, M. Anderson a trouvé, à côté de l'aniline, du leukol, du pyrrhol et de la picoline, une nouvelle base qu'il a appelée *pétinine* en raison de sa volatilité.

La pétinine a été reproduite, dans ces derniers temps, en décomposant par la potasse l'éther cyanique de l'alcool butylique. (M. Wurtz.)

Nous ferons connaître les propriétés de cette base en parlant des alcalis dérivés des radicaux alcooliques.

Il est probable qu'une étude plus approfondie fera découvrir de nouvelles bases volatiles parmi les nombreux produits de la distillation des corps azotés.

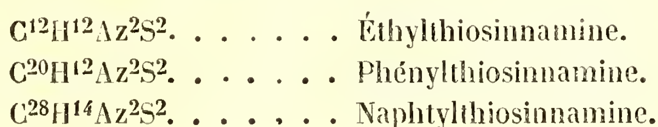
BASES DÉRIVÉES DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

On a trouvé en 1833 (MM. Dumas et Pelouze) une combinaison d'ammoniaque et d'essence de moutarde, qui est devenue le point de départ de plusieurs observations très importantes que l'on doit surtout à MM. Will et Warrentrapp.

La combinaison de l'essence de moutarde avec le gaz ammoniac est une véritable base salifiable à laquelle MM. Will et Warrentrapp ont donné le nom de *thiosinnamine*. Cette base a pour formule : $C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}$.

La thiosinnamine cristallise en prismes droits rhomboïdaux, d'un blanc éclatant, fusibles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle n'est pas vénéneuse, mais elle agit vivement sur l'économie animale en déterminant des battements de cœur et des insomnies.

L'éthyliaque, l'aniline et la naphtalidine réagissent sur la thiosinnamine et donnent naissance à des bases nouvelles qui ont pour formules :



$C^{12}H^{12}Az^{2}S^{2}$. . . . . . . Éthylthiosinnamine.
$C^{20}H^{12}Az^{2}S^{2}$. . . . . . . Phénylthiosinnamine.
$C^{28}H^{14}Az^{2}S^{2}$. . . . . . . Naphtylthiosinnamine.

Les oxydes métalliques, et particulièrement ceux de plomb et de mercure, enlèvent tout le soufre de la thiosinnamine, tandis qu'une partie de

l'hydrogène de cette base s'unit à l'oxygène de ces oxydes pour former de l'eau. Il résulte de cette réaction une seconde base organique, la *sinnamine*, qui ne contient plus de soufre et qui a pour formule : $C^8H^6Az^2$.

L'équation suivante rend compte de la formation de cette base nouvelle : $C^8H^8Az^2S^2 + 2PbO = 2PbS + 2HO + C^8H^6Az^2$.

La sinnamine a été découverte par MM. Robiquet et Bussy. MM. Will et Warrentrapp ont déterminé sa composition.

Cette base est cristalline, incolore, inodore, d'une saveur amère, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 100° en perdant son eau de cristallisation.

La sinnamine précipite les sels de fer, de plomb et de cuivre ; elle forme avec l'acide oxalique un sel cristallisable.

L'*éthylsinnamine* $C^{12}H^{10}Az^2$ a été obtenue en décomposant l'éthylthiosinnamine par l'oxyde de plomb hydraté. (M. Hinterberger.)

L'essence de moutarde pure cède aussi son soufre à l'oxyde de plomb, ainsi que l'a observé M. Simon, et donne naissance à un troisième alcali organique, appelé *sinapoline*, et représenté par la formule : $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

La sinapoline offre l'aspect de paillettes brillantes, qui sont grasses au toucher, fusibles, faiblement volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse de sinapoline précipite les bichlorures de mercure et de platine.

Bases artificielles diverses.

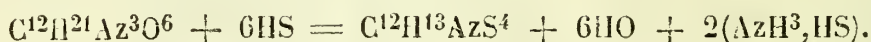
La distillation sèche du sulfocyanhydrate d'ammoniaque a donné naissance à une base, la *mélamine* $C^6H^6Az^6$, qui, traitée par les acides concentrés, en a donné une autre, l'*ammméline* $C^6H^5Az^5O^2$.

Ces deux bases ont été découvertes par M. Liebig.

L'*ammoni-aldéhyde*, combinaison de l'aldéhyde avec l'ammoniaque, est décomposée par l'acide sulfhydrique, et donne naissance à un alcali sulfuré, la *thialdine*, analogue à la thiosinnamine, et qui a pour formule : $C^{12}H^{13}AzS^4$. (MM. Liebig et Wœhler.)

La formation de cette base par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution aqueuse d'ammoni-aldéhyde s'explique facilement :

3 équivalents d'ammoni-aldéhyde et 6 équivalents d'acide sulfhydrique produisent 1 équivalent de thialdine $C^{12}H^{13}AzS^4$, 6 équivalents d'eau et 2 équivalents de sulfhydrate d'ammoniaque. On a donc :



$$C^{12}H^{21}Az^3O^6 + 6HS = C^{12}H^{13}AzS^4 + 6HO + 2(AzH^3,HS).$$

Lorsqu'on traite l'ammoni-aldéhyde par l'acide sélénhydrique, on obtient une base séléniée qui a été nommée *sélénaldine*.

L'ammoni-aldéhyde s'unit au sulfure de carbone et produit un com-

posé instable qui se dédouble en eau et en une base organique sulfurée dont l'équivalent est très léger. Si l'on ajoute à l'ammoni-aldéhyde $C^4H^7AzO^2$ 1 équivalent de sulfure de carbone CS^2, et qu'on retranche de cette substance 2 équivalents d'eau 2HO,H^2O^2, on reconnaît que le reste $C^5H^5AzS^2$ représente la composition de la nouvelle base qui a été appelée *carbothialdine* (MM. Liebig et Redtenbacher.)

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les hydrocarbures nitrés est venue enrichir la chimie de plusieurs alcaloïdes nouveaux.

Le cumène nitré a produit la cumine $C^{18}H^{13}Az$, indiquée par M. Cahours et étudiée par M. Nicholson. Suivant M. Hoffmann, cette base se combine directement avec le cyanogène, pour donner une nouvelle base qu'il a appelée *cyanocumine*, et qui a pour formule $CyC^{18}H^{13}Az$.

En faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrocumène, M. Cahours a obtenu la *nitrocumine* qui a pour formule : $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.

Ces composés ont donné à MM. Nicholson et Cahours des corps analogues aux amides et aux anilides.

Le toluène nitré (benzoène nitré) et le toluène binitré (benzoène binitré) ont donné à MM. Hoffmann, Muspratt et Cahours la *toluidine* $C^{14}H^9Az$ et la *toluidine nitrée* $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.

M. Hoffmann a reconnu que le cyanogène se combine directement avec la toluidine, et a obtenu ainsi la *cyanotoluidine* $CyC^{14}H^9Az$.

L'anisol binitré a donné à M. Cahours l'*anisidine nitrée* $C^{14}H^8Az^2O^6$.

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzone binitrée et la nitrobenzamide a produit la *flavine* $C^{26}H^{12}Az^2O^2$, et la *carbanilamide* $C^{14}H^8Az^2O^2$, qui représente du carbonate double d'ammoniaque et d'aniline, moins 2 équivalents d'eau. Ces deux bases ont été découvertes, la première, par MM. Chancel et Laurent ; la seconde, par M. Chancel.

L'action du potassium sur l'éther cyanhydrique a donné, entre autres produits, à MM. Frankland et Kolbe, un nouvel alcaloïde qu'ils ont appelé *cyanéthine*, qui a pour formule $C^{18}H^{15}Az^3$. C'est un polymère de l'éther cyanhydrique.

En étudiant l'action de la potasse sur les éthers cyaniques et cyanuriques de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de pomme de terre, M. Wurtz a obtenu trois bases particulières qui possèdent quelques-unes des propriétés de l'ammoniaque, et qui cependant en diffèrent par certains caractères. Ainsi leurs chlorhydrates sont solubles dans l'alcool, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque y est insoluble.

M. Wurtz appelle ces trois bases :

Éthyliaque.	C^4H^7Az.
Méthyliaque	C^2H^5Az.
Amyliaque.	$C^{10}H^{13}Az$.

Nous les examinerons plus loin.

Lophine. $C^{46}H^{14}Az^2$. — M. Laurent a découvert cette base parmi les produits de la distillation de l'hydrobenzamide, composé cristallin qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amande amère.

Amarine. $C^{42}H^{18}Az^3$. — Cette base organique a été trouvée par M. Laurent. Elle se forme par la réaction du gaz ammoniac sur une dissolution alcoolique d'essence d'amande amère.

M. Fownes l'a obtenue aussi en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrobenzamide, avec laquelle elle est isomérique.

ALCALIS DÉRIVÉS DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

ÉTHYLIAQUE. C^4H^7Az.

C^4	300,00	53,33
H^7	87,50	15,55
Az	175,00	31,12
	562,50	100,00

Propriétés.

Cet alcali est liquide, incolore, volatil, d'une odeur ammoniacale très prononcée et d'une causticité comparable à celle de la potasse. Sa densité, prise à 8°, est de 0,696. Il bout à 18°,7 ; la densité de sa vapeur est égale à 1,60.

L'éthyliaque est inflammable et brûle avec une flamme jaune. Lorsqu'on la fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose et donne de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène, de l'ammoniaque et des gaz carburés. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau.

La dissolution d'éthyliaque répand d'épaisses vapeurs blanches lorsqu'on en approche une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique. Elle précipite les sels d'alumine, de manganèse, de fer, de zinc, d'étain, de plomb, de bismuth et de mercure. Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre, et le précipité disparaît dans un excès de réactif, en donnant une liqueur d'un bleu foncé. Le bichlorure de platine est précipité par la dissolution d'éthyliaque, mais avec plus de lenteur que par l'ammoniaque. Enfin l'éther oxalique, traité par l'éthyliaque, donne un précipité blanc cristallin $C^4H^6AzC^2O^2$ correspondant par sa composition à l'oxamide AzH^3,C^2O^2.

On voit donc que l'éthyliaque présente une grande analogie avec l'am

moniaque. Elle en diffère néanmoins par des caractères si bien tranchés, que toute confusion entre ces deux bases devient impossible. En effet : le précipité formé par l'éthyliaque dans les sels d'alumine se dissout entièrement dans un excès de réactif, au lieu que le précipité obtenu en ajoutant de l'ammoniaque dans un sel d'alumine est insoluble dans un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on verse de l'éthyliaque dans un sel de nickel, il se produit un précipité vert, insoluble dans un excès d'éthyliaque; tandis que le précipité obtenu dans les mêmes conditions avec l'ammoniaque disparaît dans un excès de cet alcali.

En réagissant sur l'éthyliaque, le chlore donne naissance à du chlorhydrate d'éthyliaque et à de l'éthyliaque bichlorée $C^4H^5Cl^2Az$. (M. Wurtz.)

Le brôme et l'iode produisent avec l'éthyliaque des composés analogues. (M. Wurtz.)

Préparation.

Pour obtenir l'éthyliaque, on distille de l'éther cyanique ou de l'éther cyanurique sur de la potasse. Les vapeurs qui se produisent sont reçues dans de l'acide chlorhydrique étendu; on évapore ensuite cet acide, qui dépose des lames brillantes de chlorhydrate d'éthyliaque.

Ce sel, parfaitement desséché, est introduit avec deux fois son poids de chaux vive en poudre dans un ballon de verre. Le mélange ne doit occuper que la moitié de la capacité du ballon; l'autre moitié est remplie de potasse caustique en fragments, destinée à absorber l'humidité du gaz. On adapte au ballon un tube à dégagement qui se rend dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, puis on chauffe légèrement le ballon. L'éthyliaque se dégage et vient se condenser dans le matras. (M. Wurtz.)

On peut également obtenir de l'éthyliaque :

1° En chauffant dans un tube de verre scellé à la lampe un mélange d'éther et de chlorhydrate d'ammoniaque. (M. Hoffmann.)

2° En traitant l'acide sulfétamique par les acides minéraux.

L'éthyliaque peut servir, dans l'analyse chimique, à séparer l'alumine de l'oxyde de fer. (M. Wurtz.)

SELS D'ÉTHYLIAQUE.

Les sels d'éthyliaque sont généralement blancs et cristallins. Ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorhydrate d'éthyliaque. C^4H^7Az,HCl. — Ce sel se présente en lames incolores, qui fondent à 76° et se prennent par le refroidissement en une masse cristalline.

Le chlorhydrate d'éthyliaque est soluble dans l'eau et dans l'al-

cool. On l'obtient en saturant de l'acide chlorhydrique par de l'éthyliaque.

Chlorures doubles de platine et d'éthyliaque. — Le protochlorure de platine forme avec l'éthyliaque plusieurs sels doubles dont voici les formules :

$C^4H^7Az,PtCl$, correspondant au sel vert de M. Magnus.
$C^4H^7Az,PtCl^2$, correspondant au sel de M. Reiset.

Le bichlorure de platine donne avec l'éthyliaque un composé cristallin de couleur jaune, ayant pour formule $C^4H^7Az,HCl,PtCl^2$.

On connaît aussi des chlorures doubles de mercure et d'éthyliaque, d'or et d'éthyliaque, de palladium et d'éthyliaque.

Sulfhydrate d'éthyliaque. — Ce sel est cristallin. On le produit en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans de l'éthyliaque anhydre et refroidie par de la glace.

Azotate d'éthyliaque. — Ce sel forme des lamelles cristallines, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sulfate d'éthyliaque. — Le sulfate d'éthyliaque est amorphe, déliquescent et soluble dans l'eau. Il se dissout également dans l'alcool : cette propriété peut servir, dans l'analyse chimique, pour séparer l'éthyliaque de l'ammoniaque et de la méthyliaque. Lorsqu'on a un mélange de ces trois alcalis, il faut saturer la masse par de l'acide chlorhydrique, évaporer à sec, reprendre par de l'alcool absolu, qui laisse le sel ammoniac comme résidu et dissout les deux autres chlorhydrates. Ceux-ci sont alors convertis en sulfates, puis traités par de l'alcool, qui dissout seulement le sulfate d'éthyliaque.

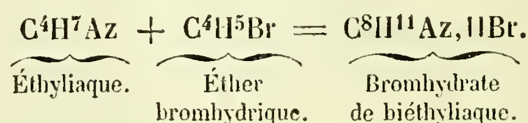
ACTION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE SUR L'ÉTHYLIAQUE.

BIÉTHYLIAQUE. $C^8H^{11}Az$. — TRIÉTHYLIAQUE. $C^{12}H^{15}Az$.

L'éthyliaque traitée par l'éther bromhydrique donne naissance à un sel cristallin contenant à la fois les éléments de l'éthyliaque et ceux de l'éther bromhydrique.

La réaction qui s'opère est facile à comprendre, on a en effet :

$$C^4H^7Az + C^4H^5Br = C^8H^{11}Az,HBr.$$



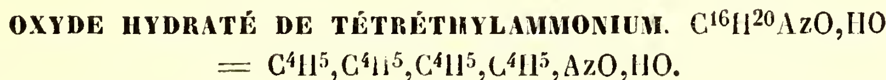
Le sel ainsi produit est le bromhydrate d'une base nouvelle, la *biéthy-*

liaque. En chauffant le bromhydrate de biéthyliaque avec de la chaux vive, on en sépare la *biéthyliaque.*

La biéthyliaque est liquide, incolore, volatile, inflammable, soluble dans l'eau et d'une causticité très grande. Elle bout à 57°, et forme avec le bichlorure de platine une combinaison $C^8H^{11}Az,HCl,PtCl^2$ cristallisée en grains d'un rouge orangé.

Lorsqu'on fait réagir de l'éther bromhydrique sur la biéthyliaque, on obtient un *bromhydrate de triéthyliaque* qui, chauffé avec de la potasse, dégage de la *triéthyliaque.*

Cet alcali est liquide, incolore, volatil, inflammable et soluble dans l'eau. Il donne avec le bichlorure de platine un composé de couleur jaune orange, qui cristallise en rhombes de grande dimension.



OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM. $C^{16}H^{20}AzO,HO$
$= C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO.$

L'éther iodhydrique réagit sur la triéthyliaque et produit l'iodure d'un alcali nouveau, l'*oxyde de tétréthylammonium.*

L'oxyde de tétréthylammonium est une base énergique, qui saponifie les corps gras, décompose les éthers, précipite la plupart des oxydes métalliques, et forme avec les acides des sels comparables à ceux que la potasse ou la soude donnent dans les mêmes conditions. On peut l'obtenir cristallisé en évaporant sa dissolution dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Il présente alors l'aspect de longues aiguilles capillaires, qui sont très déliquescentes et qui absorbent rapidement l'acide carbonique de l'air.

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'oxyde de tétréthylammonium, cette base se décompose en eau, en gaz oléfiant et en triéthyliaque.

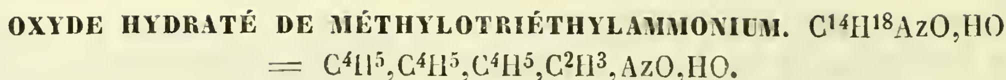
Nous donnons ici la formule des principaux sels de tétréthylammonium :

Iodure de tétréthylammonium.	$C^{16}H^{20}AzI.$
Chlorure double de platine et de tétréthylammonium . .	$C^{16}H^{20}AzCl,PtCl^2.$
Chlorure double d'or et de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}AzCl,AuCl^3.$
Chlorure double de mercure et de tétréthylammonium. .	$C^{16}H^{20}AzCl,5HgCl.$
Iodure double de mercure et de tétréthylammonium. . .	$C^{16}H^{20}AzI,5HgI.$

Le chlore, le brôme et l'iode convertissent l'oxyde de tétréthylammonium en des composés chlorés, bromés et iodés, dérivés par substitution.

On prépare l'oxyde de tétréthylammonium en décomposant à chaud l'iodure $C^{16}H^{20}AzI$ par l'oxyde d'argent récemment précipité.

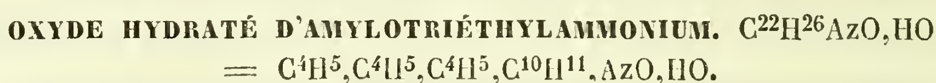
(M. HOFFMANN.)



OXYDE HYDRATÉ DE MÉTHYLOTRIÉTHYLAMMONIUM. $C^{14}H^{18}AzO,HO = C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$.

Cette base est cristallisable, soluble dans l'eau. Elle forme des sels bien définis avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique oxalique et avec le bichlorure de platine.

On obtient l'oxyde hydraté de méthylotriéthylammonium en décomposant par l'oxyde d'argent humide l'iodure de méthylotriéthylammonium qui se produit lorsqu'on fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur la triéthyliaque. (M. Hoffmann.)



OXYDE HYDRATÉ D'AMYLOTRIÉTHYLAMMONIUM. $C^{22}H^{26}AzO,HO = C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^{10}H^{11},AzO,HO$.

Cet alcali est incristallisable, très soluble dans l'eau et moins énergique que les précédents. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose, dégage de l'eau, du gaz oléfiant, et donne une base nouvelle, la biéthylamyliaque.

La plupart des sels de l'oxyde d'amylotriéthylammonium sont gommeux. Le *chloroplatinate* a pour formule : $C^{22}H^{26}AzCl,PtCl^2$.

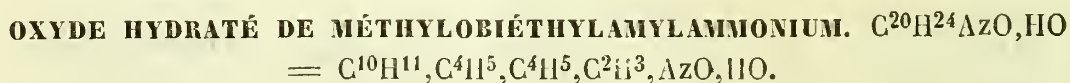
Pour obtenir l'oxyde d'amylotriéthylammonium on chauffe pendant trois jours, dans un tube de verre scellé à la lampe, un mélange d'éther amyliodhydrique et de triéthyliaque, puis on décompose par l'oxyde d'argent humide l'iodhydrate qui s'est formé. (M. Hoffmann.)



BIÉTHYLAMYLIAQUE. $C^{18}H^{21}Az$.

La biéthylamyliaque est oléagineuse, plus légère que l'eau. Son odeur est désagréable, sa saveur est amère. Cette base entre en ébullition à 154° et forme avec les acides des sels cristallisables. On l'obtient en soumettant à la distillation l'oxyde de méthylotriéthylammonium.

(M. Hoffmann.)



OXYDE HYDRATÉ DE MÉTHYLOBIÉTHYLAMYLAMMONIUM. $C^{20}H^{24}AzO,HO = C^{10}H^{11},C^4H^5,C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$.

L'éther méthyliodhydrique réagit vivement sur la biéthylamyliaque et produit un iodure de méthylobiéthylamylammonium qui, traité par l'oxyde d'argent humide, donne l'*oxyde hydraté de méthylobiéthylamylammonium.*

Cet alcali forme avec les acides des sels cristallisables. Il se décompose par la distillation en eau, en gaz oléfiant et en *méthyléthylamyliaque.*

(M. Hoffmann.)

MÉTHYLÉTHYLAMYLIAQUE. $C^{16}H^{19}Az$.

La méthyléthylamyliaque est oléagineuse, incolore, transparente, d'une odeur agréable. Cette base entre en ébullition à 135° ; elle se dissout lentement dans les acides en donnant des sels parfaitement définis.

Le chlorhydrate de méthyléthylamyliaque produit, en s'unissant au bichlorure de platine, un sel double cristallin qui a pour formule : $C^{16}H^{19}Az,HCl,PtCl^2$.

On obtient la méthyléthylamyliaque en soumettant à la distillation l'oxyde hydraté de méthylobiéthylamylammonium. (M. Hoffmann.)

MÉTHYLIAQUE. C^2H^5Az.

C^2	150,00	38,70
H^5	62,50	16,12
Az	175,00	45,18
	387,50	100,00

Propriétés.

La méthyliaque est gazeuse à la température ordinaire et présente une analogie très grande avec le gaz ammoniac. On peut la liquéfier en l'exposant pendant quelque temps à la température de la glace fondante. Si on la met en contact avec des corps en ignition, elle prend feu et brûle avec une flamme d'un jaune pâle.

La densité du gaz méthyliac est de 1,08 ; son équivalent est représenté par 4 volumes. C'est le plus soluble de tous les gaz connus : l'eau en dissout environ 1040 fois son propre volume.

La dissolution de méthyliaque réagit comme l'ammoniaque sur les sels métalliques. Ainsi, elle trouble les sels de magnésie, de fer, de chrôme, d'étain, de plomb et d'uranium. Elle forme dans les sels de zinc un précipité blanc, qui est soluble dans un excès de réactif. Les sels de cuivre sont d'abord précipités en blanc bleuâtre, puis le précipité disparaît dans un excès de méthyliaque en donnant une liqueur d'un bleu foncé. Les sels de cadmium sont précipités en blanc ; mais contrairement à la réaction produite par l'ammoniaque, le précipité ne se dissout pas dans un excès de réactif. De même, le précipité formé dans les sels de nickel est insoluble dans la méthyliaque. L'acétate de plomb est légèrement troublé par la dissolution de méthyliaque. Le chlorure d'argent se dissout dans la méthyliaque, mais avec moins de facilité que dans l'ammoniaque. Le bichlorure de platine donne avec la méthyliaque un précipité cristallin de couleur jaune.

La méthyliaque dissout l'oxyde d'argent hydraté et produit une substance noire qui paraît correspondre à l'argent fulminant, mais qui ne détone ni par le choc, ni sous l'influence de la chaleur.

Le chlore attaque la méthyliaque et forme du chlorhydrate de méthyliaque ; il se produit aussi, dans cette réaction, des gouttelettes huileuses de méthyliaque bichlorée.

On obtient avec le brôme et l'iode des composés de même nature.

Préparation.

La méthyliaque se prépare de la manière suivante :

On distille l'éther cyanique de l'esprit de bois avec une dissolution de potasse caustique. Les produits de la distillation sont reçus dans de l'acide chlorhydrique affaibli. On évapore cet acide jusqu'à siccité ; le résidu est repris par de l'alcool bouillant, qui dépose, en se refroidissant, des cristaux de chlorhydrate de méthyliaque. Ce sel est complétement desséché ; on le chauffe ensuite avec 2 fois son poids de chaux vive en poudre ; le gaz méthyliac se dégage ; on le recueille dans des éprouvettes remplies de mercure.

SELS DE MÉTHYLIAQUE.

Les acides forment avec la méthyliaque des sels comparables aux sels ammoniacaux.

Le *chlorhydrate de méthyliaque* C^2H^5Az,HCl est cristallin. Il se produit quand on sature une dissolution de gaz méthyliac par l'acide chlorhydrique.

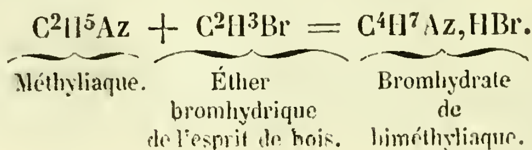
La méthyliaque forme avec le protochlorure de platine des sels correspondants à ceux que l'ammoniaque et l'éthyliaque donnent dans les mêmes conditions.

Le *sulfate de méthyliaque* est amorphe, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. (M. Wurtz.)

ACTION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE SUR LA MÉTHYLIAQUE.

BIMÉTHYLIAQUE. C^4H^7Az. — TRIMÉTHYLIAQUE. C^6H^9Az.

Lorsqu'on fait réagir de l'éther bromhydrique sur de la méthyliaque, on obtient du *bromhydrate de biméthyliaque* :



Ce sel, chauffé avec de la chaux vive, laisse dégager la *biméthyliaque* C^4H^7Az. (M. Hoffmann.)

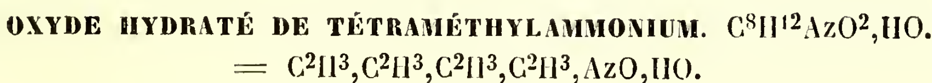
Si l'on traite la biméthyliaque par de l'éther bromhydrique, on produit du *bromhydrate de triméthyliaque*.

En décomposant ce sel par la chaux vive, on isole la *triméthyliaque* C^6H^9Az. (M. Hoffmann.)

Cet alcali se rencontre dans la saumure de harengs (Wertheim), dans le seigle ergoté (Winkler), et dans le *Chenopodium vulvaria*. (Dessaignes.)

La triméthyliaque forme avec les acides plusieurs sels cristallisables.

Le *sulfate de triméthyliaque* donne avec le sulfate d'alumine un sel $C^6H^9Az,HO,SO^3,Al^2O^3,(SO^3)^3,24HO$, isomérique avec l'alun d'ammoniaque. (M. Reckenschuss.)



OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM. $C^8H^{12}AzO^2,HO$. $= C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,AzO,HO$.

La triméthyliaque, traitée par l'éther iodhydrique de l'esprit de bois, donne naissance à de l'*iodure de tétraméthylammonium* $C^8H^{12}AzI$.

Ce sel, chauffé en présence de l'oxyde d'argent humide, se convertit en oxyde hydraté de tétraméthylammonium.

L'oxyde hydraté de tétraméthylammonium est cristallisable et déliquescent. Il absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air.

La plupart des sels formés par l'oxyde de tétraméthylammonium s'obtiennent à l'état cristallin.

Le *chloroplatinate d'oxyde de tétraméthylammonium* $C^8H^{12}Az,HCl,PtCl^2$ présente l'aspect d'octaèdres volumineux d'un beau jaune orangé. (M. Hoffmann.)

AMYLIAQUE. $C^{10}H^{13}Az$.

C^{10}	750,00	68,96
H^{13}	162,50	14,94
Az	175,00	16,10
	1087,50	100,00

L'amyliaque est liquide, incolore et fluide, d'une odeur ammoniacale pénétrante, et très soluble dans l'eau. Sa densité, prise à 18°, est de 0,750. Elle bout à 95°, prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme éclairante.

La dissolution d'amyliaque agit comme l'ammoniaque sur les sels

métalliques, et donne avec l'éther oxalique une combinaison cristalline analogue à l'oxamide.

On obtient l'amyliaque :

1° En distillant l'éther cyanique de l'huile de pomme de terre sur de la potasse. (M. Wurtz.)

2° En chauffant à 250°, en vase clos, du sulfamylate de chaux avec de l'alcool saturé de gaz ammoniac.

3° En faisant réagir de l'ammoniaque sur l'éther iodhydrique de l'huile de pomme de terre. (M. Hoffmann.)

L'amyliaque forme avec les acides un grand nombre de sels cristallisables.

Le *chlorhydrate d'amyliaque* $C^{10}H^{13}Az,HCl$ présente l'aspect de lamelles blanches, grasses au toucher, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le bichlorure de platine s'unit au chlorhydrate d'amyliaque : la combinaison cristallise en paillettes d'un jaune d'or, et a pour formule : $C^{10}H^{13}Az,HCl,PtCl^2$.

ACTION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE DE L'HUILE DE POMME DE TERRE SUR L'AMYLIAQUE.

BIAMYLIAQUE. $C^{20}H^{23}Az$. — TRIAMYLIAQUE. $C^{30}H^{33}Az$.

L'amyliaque chauffée à 100°, en présence de l'éther amylbromhydrique, se convertit en *bromhydrate de biamyliaque* $C^{20}H^{23}Az,HBr$. Ce sel, décomposé par la chaux vive, donne la biamyliaque.

La biamyliaque est huileuse, transparente, d'une odeur aromatique particulière, d'une saveur fraîche et piquante. Cette base entre en ébullition à 170° ; elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Le chlorhydrate de biamyliaque s'unit au bichlorure de platine et produit un sel double qui a pour formule : $C^{20}H^{23}Az,HCl,PtCl^2$.

Lorsqu'on fait réagir l'éther amylbromhydrique sur la biamyliaque, on obtient le bromhydrate d'une base nouvelle, la triamyliaque.

La même base prend aussi naissance dans la distillation de l'oxyde de tétramylammonium.

La triamyliaque est liquide ; elle bout à 257°, et forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable. (M. Hoffmann.)

OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRAMYLAMMONIUM. $C^{40}H^{44}AzO,HO = C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},AzO,HO$.

L'action prolongée de l'éther amylbromhydrique sur la triamyliaque donne un mélange d'iodure de tétramylammonium avec de petites quantités d'iodhydrates d'amyliaque, de biamyliaque et de triamyliaque. En distillant ce mélange, seul d'abord, puis avec de la potasse, la plus

grande partie de l'iodure de trétramylammonium reste au fond de la cornue sous la forme d'une huile épaisse, qui se concrète par le refroidissement en une masse semblable à de la stéarine.

Cet iodure, traité par la potasse, ou mieux par l'oxyde d'argent humide, se convertit en oxyde hydraté de tétramylammonium.

L'oxyde hydraté de tétramylammonium est oléagineux, d'une saveur amère, et fort peu stable : il suffit de le chauffer au bain-marie pour le décomposer en eau, en amylène et en triamyliaque.

La dissolution aqueuse d'oxyde de tétramylammonium, abandonnée à elle-même, à l'abri du contact de l'acide carbonique, laisse déposer des cristaux d'une combinaison d'oxyde hydraté de tétramylammonium avec une nouvelle quantité d'eau. Cette combinaison, soumise à l'action de la chaleur, régénère l'oxyde hydraté de tétramylammonium.

Les sels formés par l'oxyde de tétramylammonium cristallisent régulièrement. (M. Hoffmann.)

BUTYRIAQUE OU PÉTININE. $C^8H^{11}Az$.

Cet alcali est liquide, incolore, d'une odeur ammoniacale prononcée, d'une saveur chaude et piquante ; il bout à 80°.

La butyriaque se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle répand des vapeurs blanches au contact du gaz acide chlorhydrique, et forme avec les acides des sels bien définis. Elle réagit comme l'ammoniaque sur les dissolutions métalliques.

Lorsqu'on verse de la butyriaque dans un sel de cuivre, il se produit un précipité bleu soluble dans un excès d'alcali.

Le bichlorure de platine donne avec la butyriaque un sel double de couleur jaune.

La butyriaque se produit dans la réaction de la potasse sur l'éther cyanique ou l'éther cyanurique de l'alcool butylique et dans la distillation des matières animales.

TRICÉTYLIAQUE. $C^{96}H^{99}Az$.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'éther iodhydrique de l'alcool cétylique, chauffé à 150°, la masse se trouble, dépose de l'iodhydrate d'ammoniaque, et un composé fusible de couleur blanche, que l'on a nommé *tricétyliaque*.

La tricétyliaque forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool bouillant. Elle bleuit le tournesol, neutralise les acides et donne des sels cristallisables.

On connaît une combinaison de tricétyliaque et de bichlorure de platine qui a pour formule : $C^{96}H^{99}Az,HCl,PtCl^2$. (M. Fridau.)

CAPRYLIAQUE. $C^{16}H^{19}Az$.

Cette base est liquide, oléagineuse, incolore, d'une odeur ammoniacale prononcée. Elle bout vers 175°.

La capryliaque se combine avec les acides et forme des sels cristallisables.

L'*azotate* et le *sulfate* de capryliaque sont très solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate* de capryliaque $C^{16}H^{19}Az,HCl$ présente l'aspect de lamelles brillantes, d'un éclat nacré. Ce sel est déliquescent à l'air et très soluble dans l'eau. On l'obtient en faisant réagir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther iodhydrique de l'alcool caprylique.

Le bichlorure de platine donne avec la capryliaque un composé cristallisable, de couleur jaune, qui a pour formule : $C^{16}H^{19}Az,HCl,PtCl^2$.

L'éther iodhydrique de l'alcool produit avec la capryliaque une combinaison particulière $C^{16}H^{18}(C^4H^5)Az,HI$, qui a reçu le nom d'*iodhydrate d'éthylcapryliaque*.

La capryliaque réagit vivement sur les chlorures de benzoïle et de cumyle, en donnant naissance à des amides particulières.

On obtient la capryliaque en décomposant l'iodhydrate de capryliaque par la potasse caustique. (M. CAHOURS.)

BASES D'ORIGINE ANIMALE.

On peut extraire de l'économie animale un certain nombre de corps azotés qui jouissent de propriétés basiques ; nous donnerons ici leurs formules :

Urée.	$C^2H^4Az^2O^2$.
Sucre de gélatine, ou glycocolle	$C^4H^5AzO^4$.
Guanine.	$C^{10}H^5Az^5O^2$.
Xanthine.	$C^{10}H^4Az^4O^2$.
Créatinine	$C^8H^7Az^3O^2$.
Sarcosine	$C^6H^7AzO^4$.
Cystine	$C^6H^6AzO^4S^2$.
Aposépédine.	$C^{12}H^{13}AzO^4$.
Cantharidine.	

Ces bases seront étudiées dans la chimie animale ; nous ne parlerons ici que de la *guanine* et la *cantharidine*.

GUANINE. $C^{10}H^5Az^5O^2$.

Cette base a été retirée du guano par M. Unger.

Elle est jaune et cristalline ; elle se dissout avec facilité dans les alcalis, et même dans les eaux de chaux et de baryte. Elle forme avec les acides des sels peu stables qui sont décomposés par l'eau.

Voici la formule des principaux sels de guanine :

Chlorhydrate de guanine. .	$C^{10}H^5Az^5O^2,HCl,2HO$.
Chloroplatinate de guanine.	$C^{10}H^5Az^5O^2,HCl,PtCl^2,4HO$.
Azotate neutre de guanine.	$C^{10}H^5Az^5O^2,AzO^5,4HO$.
Azotate acide de guanine. .	$C^{10}H^5Az^5O^2,(AzO^5)^2,6HO$.
Sulfate de guanine.	$C^{10}H^5Az^5O^2,SO^3,3HO$.

La guanine, traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, se convertit en *acide guanique* qui a pour formule $C^{10}H^9Az^4O^7,2HO$. (M. Unger.)



CANTHARIDINE. $C^{10}H^6O^4$ (Robiquet). $C^6H^7AzO^6$ (Liebig).

Cette base a été découverte par M. Robiquet.

A l'état de pureté, elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant. Elle est volatile sans décomposition. Elle est très vénéneuse ; elle constitue le principe actif des cantharides.

ÉTUDE

DES PRINCIPAUX CORPS NEUTRES

QUI EXISTENT DANS LES VÉGÉTAUX.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les noms et les formules des corps neutres qui vont être examinés :

Ligneux.	
Cellulose	$C^{12}H^{10}O^{10}$.
Amidon.	$C^{12}H^{9}O^{9},HO$.
Diastase.	
Dextrine	$C^{12}H^{9}O^{9},HO$.
Inuline	$C^{12}H^{9}O^{9},HO$.
Lichénine.	$C^{12}H^{10}O^{10}$.
Sucre de raisin (glucose) . .	$C^{12}H^{14}O^{14}$.
Sucre de canne	$C^{12}H^{11}O^{11}$.
Arabine.	$C^{12}H^{11}O^{11}$.
Cérasine	
Bassorine	
Saponine	$C^{26}H^{23}O^{16}$.
Esculine	
Esculétine.	
Glycyrrhizine	$C^{36}H^{22}O^{12},2HO$.
Phloridzine	$C^{14}H^{16}O^{14}$.
Phloréthine	$C^{12}H^{6}O^{4}$.
Arbutine	$C^{32}H^{22}O^{19}$.
Mannite.	$C^{6}H^{5}O^{4},2HO$.
Sorbine	$C^{12}H^{12}O^{12}$.
Quercite.	$C^{12}H^{12}O^{10}$.
Dulcose.	$C^{12}H^{14}O^{12}$.
Phycite	$C^{12}H^{14}O^{12}$.
Sucre d'Eucalyptus	$C^{12}H^{12}O^{12},2HO$.

LIGNEUX.

On a considéré pendant longtemps le tissu fibreux du bois, dépouillé par l'action des dissolvants des petites quantités de matières étrangères qu'il contient, comme étant un principe immédiat pur ; mais M. Payen a démontré que la substance qui était envisagée comme du ligneux pur est un mélange de différents corps, et qu'elle résulte de la juxtaposition de cellules allongées, tapissées à leur intérieur par une matière dure et amorphe qui se trouve en couches plus ou moins irrégulières.

On peut donc dire que chaque cellule du bois est formée principalement d'une substance extérieure à laquelle M. Payen donne le nom de *cellulose*, et d'une *matière incrustante* dont la composition paraît être assez complexe. On trouve en outre dans les cellules une matière azotée qui est souvent assez abondante et qui paraît précéder la formation des cellules dans le cambium. (Pl. XLVI.)

CELLULOSE. $C^{12}H^{10}O^{10}$.

C^{12}	900,00	44,44
H^{10}	125,00	6,17
O^{10}	1000,00	49,39
	2025,00	100,00

Propriétés.

La cellulose pure est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, les huiles fixes et volatiles. Sa densité est 1,525.

L'eau la désagrége assez facilement, lorsque son organisation n'est pas très avancée.

L'acide sulfurique la dissout sans la colorer et la convertit en dextrine, puis en glucose. Cette expérience s'exécute de la manière suivante : On fait réagir 140 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de charpie. Le mélange forme un magma gommeux, on le sature par la craie, on filtre et l'on trouve dans la liqueur de la dextrine et du glucose. (M. Braconnot.)

On admet que, sous l'influence des acides, la cellulose se change d'abord en amidon ; en effet, la cellulose traitée par de l'acide sulfurique étendu acquiert la propriété de se colorer en bleu par l'iode. (M. Payen.)

Du reste, la cellulose que l'on trouve à l'état rudimentaire dans certaines plantes cryptogames prend une couleur d'un beau bleu sous l'influence de l'iode, ce qui n'a pas lieu quand la cellulose est fortement agrégée.

Il se forme en outre, dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, un acide double nommé *acide sulfolignique*. (M. Braconnot.)

Il est probable que la production de l'acide sulfolignique précède la formation du glucose. On a effectivement remarqué que l'acide sulfurique et le glucose se combinent entre eux, et donnent naissance à un acide double, l'*acide sulfoglucique*, qui est absolument semblable à l'acide sulfolignique et qui se dédouble très facilement en acide sulfurique et en glucose.

La cellulose, plongée dans l'acide azotique fumant, se combine avec l'acide sans changer de forme et constitue un corps très inflammable qui sera décrit plus loin sous le nom de *pyroxyline* ou *fulmi-coton*.

On voit que toutes ces réactions tendent à rapprocher la cellulose de l'amidon, et semblent démontrer que ces deux corps sont des modifications isomériques de la même substance. Du reste, en observant la cellulose dans ses différents états naturels, on reconnaît qu'elle offre des degrés de cohésion très différents, depuis les fibres résistantes des plantes ligneuses et textiles jusqu'aux membranes friables qui forment le tissu des cryptogames ; la cellulose se rapproche alors beaucoup de la substance amylacée.

Les acides affaiblis agissent à la longue sur la cellulose, la colorent en brun et la rendent friable : c'est ainsi qu'une pâte à papier qui n'a pas été complétement débarrassée d'acide par les lavages, donne un papier qui est sans consistance et qui se colore en jaune à l'air.

Les dissolutions alcalines étendues n'exercent pas sensiblement d'action sur la cellulose ; il en est de même du chlore. C'est sur ces propriétés que sont fondées les opérations du blanchiment des tissus de chanvre, de lin et de coton.

Cependant le chlore ou les alcalis employés en excès finissent par désagréger la cellulose et la détruire complétement ; l'hypochlorite de chaux donne les mêmes résultats.

État naturel. — Préparation.

La cellulose faiblement agrégée, comme dans le parenchyme des jeunes feuilles, les lichens, les périspermes de certains fruits, peut servir d'aliment comme la matière amylacée. Sous la forme de tubes longs, plus ou moins épais et fortement agrégés, elle constitue les filaments de diverses plantes textiles, du lin, du chanvre, du coton, de l'agave, du *Phormium*

tenax, du bananier, de l'*Urtica nivea*, qui servent à la fabrication des fils, des cordes, des tissus, des papiers, du carton.

La cellulose constitue en grande partie le vieux linge, la charpie, le papier et la moelle de sureau. Le papier à filtre de Suède, dit *papier de Berzelius*, est de la cellulose presque pure.

Pour l'obtenir dans un état de pureté absolue, il suffit de traiter successivement ces différents corps par l'eau, l'alcool, l'éther, par des acides faibles et des alcalis étendus; on peut encore préparer la cellulose avec du coton commun, ou bien avec la moelle de l'*Yschœnomene paludosa* qui fournit le papier de riz.

Les spongioles des radicelles des jeunes plantes donnent aussi facilement de la cellulose pure ; mais la purification de la cellulose présente de grandes difficultés, lorsque les tissus organiques qui la contiennent sont fortement organisés, comme les tissus des feuilles. La cellulose contenue dans le ligneux se retrouve en grande partie dans les excréments des ruminants ; la cellulose n'est pas digérée, tandis que les autres parties du ligneux sont complétement absorbées.

Le dépôt mucilagineux qu'on observe quelquefois dans les dissolutions de sucre contenant de l'acide carbonique est principalement formé par une matière insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis, qui présente la composition et les propriétés de la cellulose. Cette matière n'offre aucune des réactions des gommes, des sucres et de l'amidon. Elle donne de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide azotique. (M. Tilley.)

MATIÈRE INCRUSTANTE.

La matière incrustante prédomine dans les bois durs; elle est abondante dans les noyaux de fruits : c'est elle qui forme les concrétions pierreuses de certaines poires. Elle est déposée en couches plus ou moins épaisses et irrégulières dans les cellules allongées des tissus ligneux. Elle est plus abondante dans le *cœur* que dans l'*aubier*. Elle est souvent colorée en jaune ou en brun ; on la trouve en plus grande quantité dans les bois lourds et durs que dans les bois blancs et légers.

On peut extraire la matière incrustante du bois en broyant celui-ci pendant un certain temps dans un mortier. La matière incrustante, qui est friable, est séparée par un tamisage ; on la purifie ensuite par l'alcool. La matière incrustante diffère par sa composition de la cellulose. Elle contient plus d'hydrogène que la cellulose et sa composition ne peut pas être représentée par du carbone et de l'eau. La matière incrustante, contenant un excès de carbone et d'hydrogène par rapport à l'oxygène, donne plus de chaleur par la combustion que la cellulose; aussi les bois

durs, qui sont riches en matière incrustante, ont un pouvoir calorifique notablement plus élevé que les bois tendres.

La composition des bois varie donc avec les proportions de cellulose et de matière incrustante qu'ils contiennent.

La matière incrustante se colore en noir par l'acide sulfurique, et se dissout dans l'eau de chlore. Ces deux propriétés permettent de la distinguer de la cellulose ; ainsi la partie du bois qui noircit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré n'est pas la cellulose, mais bien la matière incrustante.

M. Payen n'a pas trouvé la même composition élémentaire à la substance incrustante extraite des différents bois : il y a reconnu quatre principes immédiats qu'il a désignés par les noms de *lignose*, *lignone*, *lignin* et *ligniréose*.

1° *Lignose*, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'ammoniaque ; soluble dans la potasse et la soude.

2° *Lignone*, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; soluble dans l'ammoniaque, la potasse et la soude.

3° *Lignin*, insoluble dans l'eau et l'éther ; soluble dans l'alcool, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

4° *Ligniréose*, insoluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

A poids égal, la quantité d'acide acétique produit par la distillation d'un bois augmente avec la quantité de matière incrustante qu'il contient. (M. Payen.)

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU BOIS ET DES COMBUSTIBLES (1).

Le bois est plus dense que l'eau ; il ne flotte à la surface de ce liquide qu'à cause de l'air qu'il contient dans ses pores. La densité d'un bois blanc, d'érable ou de sapin, est égale à 1,46 ; celle des bois lourds, de chêne ou de hêtre, est 1,53. Du reste, l'âge, le climat, la nature du sol, exercent une grande influence sur la densité d'une même espèce de bois.

Le bois vert contient, en moyenne, 40 pour 100 d'eau : par une dessiccation de 8° à 10°, il n'en perd que 25 pour 100. C'est dans cet état que se trouve ordinairement le bois, qui contient par conséquent le quart de son poids d'eau. Cette eau est évidemment nuisible à la combustion ; elle demande une grande quantité de chaleur pour passer à l'état de

(1) Les propriétés des combustibles que nous donnons ici sont extraites en grande partie d'un article publié par Ebelmen sur ce sujet, dans le *Dictionnaire des arts et manufactures*.

vapeur. Dans plusieurs usines, on fait sécher le bois avant de l'employer. Le bois desséché à 100° et exposé de nouveau à l'air, à la température ordinaire, reprend de 8 à 12 pour 100 d'eau.

On donne le nom d'*unité de chaleur* ou de *calorie* à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un kilogramme d'eau de 1 degré du thermomètre centigrade.

On admet, quoique cela ne soit pas entièrement exact, que la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un poids P d'eau, du degré t au degré t', est représentée par $P(t' - t)$. Ainsi, pour élever 7 kilogrammes d'eau de 15° à 20°, il faudrait $7 \times (20 - 15)$ ou 35 unités de chaleur. La puissance calorifique d'un combustible sera donc représentée par le nombre d'unités de chaleur produites par la combustion complète de 1 kilogramme de ce combustible.

M. Welter avait admis que tous les combustibles dégagent la même quantité absolue de chaleur, lorsqu'ils se combinent avec la même quantité d'oxygène, ou, en d'autres termes, que la chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'oxygène entré en combinaison. Les expériences de Dulong ne sont pas venues confirmer cette loi. En effet, des poids égaux de carbone et d'hydrogène prennent, pour se transformer en acide carbonique et en eau, des quantités d'oxygène qui sont entre elles dans le rapport de 1 à 3, tandis que les quantités de chaleur produites sont entre elles dans le rapport approximatif de 1 à 5.

Si la loi de Welter n'est pas exacte pour les combustibles qui diffèrent entre eux par leur état physique, comme le carbone et l'hydrogène, on peut la considérer comme s'approchant sensiblement de la vérité, lorsqu'on veut comparer le pouvoir calorifique de combustibles qui se trouvent à peu près dans le même état physique, comme le bois, la tourbe, la houille. En se fondant sur la loi de Welter, M. Berthier a fait connaître une méthode très simple qui permet d'apprécier la valeur calorifique d'un combustible sans connaître sa composition élémentaire. On mêle intimement 1 gramme de combustible à essayer avec 30 ou 40 grammes de litharge; on introduit le mélange dans un creuset de terre, et on le recouvre de 20 à 30 grammes de litharge. On place le creuset dans un fourneau et on le porte progressivement au rouge ; on donne ensuite un coup de feu pour faire fondre la masse qui se trouve dans le creuset. On trouve dans le creuset une fois refroidi un culot de plomb recouvert d'une scorie formée par l'oxyde de plomb non réduit, les cendres du combustible et une certaine quantité de silice du creuset. On sépare très facilement le culot de plomb de la scorie et l'on en détermine le poids. Dans cette opération, la partie combustible du corps soumis à l'essai se transforme complétement en eau et en acide carbonique sous l'influence de l'oxygène de l'oxyde de plomb. D'après la loi de Welter, le poids du plomb obtenu est donc exactement proportionnel à la quantité d'oxygène que le com-

bustible a pris pour brûler, et, par suite, à son pouvoir calorifique. Or, on sait que le carbone peut réduire 34 fois son poids de plomb à l'état métallique. Si P représente le poids du combustible, le pouvoir calorifique du combustible essayé sera $\frac{P}{34} \times 7224 = 212,5$.

Plus un combustible contient de carbone et d'hydrogène, plus sa valeur calorifique est considérable.

Nous donnerons ici les nombres de calories obtenus pour quelques corps combustibles.

	Pour 1 litre de vapeur.	Pour 1 kilogr.
Carbone	7,858	7224
Hydrogène.	3,130	34995
Hydrogène protocarboné . . .	9,560	11900
Hydrogène bicarboné.	15,300	12170
Oxyde de carbone.	3,130	2500

Lorsqu'un combustible renferme l'oxygène et l'hydrogène dans les mêmes rapports que l'eau, son pouvoir calorifique peut être déterminé par la proportion de carbone qu'il contient ; si l'hydrogène est en excès, on transforme une partie de l'hydrogène en eau au moyen de tout l'oxygène, et l'on ajoute l'hydrogène en excès au carbone pour avoir le pouvoir calorifique. On voit donc que la composition élémentaire d'un combustible peut donner son pouvoir calorifique.

Le bois simplement desséché à l'air, et contenant encore 25 pour 100 d'eau, n'équivaut guère, en moyenne, qu'à 38 ou 40 pour 100 de carbone, et son pouvoir calorifique se trouve compris entre 2,800 et 2,900. Le pouvoir calorifique du charbon de bois est plus considérable que celui du bois; il est généralement compris entre 6,500 et 7,000.

Le bois, chauffé au contact de l'air, commence à s'altérer vers 140° ; à mesure que la température s'élève, la décomposition devient plus profonde, divers produits volatils se dégagent, et si l'action de la chaleur est maintenue pendant un temps suffisant, la presque totalité de la matière disparaît, ne laissant qu'une quantité minime de cendres formées par des substances incombustibles.

En chauffant le bois de telle façon que l'air n'arrive pas librement à sa surface, la décomposition s'effectue de tout autre manière : les produits volatils se dégagent en moindre quantité, et l'on obtient un résidu poreux, de couleur foncée, conservant presque toujours la forme du bois qui a servi à le préparer. Ce résidu, composé en majeure partie de carbone et de substances minérales, est nommé *charbon de bois.*

Le bois, soumis à cette combustion imparfaite, est dit *carbonisé.*

Les procédés employés dans l'industrie pour opérer la carbonisation du bois peuvent se diviser en deux classes distinctes : la première com-

prend les procédés de carbonisation par combustion, la seconde les procédés de carbonisation par distillation.

Les produits de la distillation du bois varient avec la nature du ligneux que l'on décompose. On observe constamment dans cette distillation un dégagement de gaz inflammables, de l'eau qui tient en dissolution de l'acide acétique et de l'esprit de bois, de l'acétate de méthylène et différentes substances goudronneuses.

Nous donnerons la composition des gaz qui se produisent au commencement et à la fin de la distillation du bois.

Gaz dégagés au commencement de la distillation.

Acide carbonique	44,9
Oxyde de carbone	36,8
Hydrogène	16,8
Azote et perte	1,5
	100,0

Gaz dégagés à la fin de la distillation.

Acide carbonique	29,2
Oxyde de carbone	24,9
Hydrogène	44,2
Azote et perte	1,7
	100,0

Les quantités de charbon produites varient avec la rapidité même de la distillation : on en obtient de 13 à 28 pour 100.

Dans ces dernières années la carbonisation du bois a été l'objet d'études spéciales. Nous reproduisons textuellement divers passages d'un mémoire important de M. Violette sur les charbons de bois :

« Le bois, carbonisé à des températures différentes, produit une quan-
» tité de charbon qui est d'autant moindre que la température de la
» carbonisation a été plus élevée : ainsi à 250° le rendement en charbon
» est de 50 pour 100 ; à 300°, il est de 33 pour 100 ; à 400°, il est de 20
» pour 100, et il se réduit à 15 pour 100 au delà de 1500°, température
» la plus élevée qu'il ait été possible de produire, celle correspondante à
» la fusion du platine.

» Le bois exposé à une température déterminée produit une quantité
» de charbon qui est proportionnelle à la durée de la carbonisation.
» Ainsi, dans deux carbonisations successives, faites chacune à 400°,
» l'une très lente et l'autre très rapide, le rendement en charbon a été
» deux fois plus grand dans le premier cas que dans le second.

» Le carbone contenu normalement dans le bois se divise, dans l'acte » de la carbonisation, en deux parties, dont l'une reste dans le charbon » et l'autre s'échappe avec les matières volatiles. Ce partage est variable » avec la température de la carbonisation : à 250°, le carbone qui reste » dans le charbon est le double de celui qui s'est échappé ; entre 300° et » 350°, les deux parts sont égales, et au delà de 1500°, la quantité de » carbone échappée est double de celle restée dans le charbon.

» Le charbon contient du carbone en quantité proportionnelle à la » température de la carbonisation : à 250°, il renferme 65 pour 100 de » carbone ; à 300°, 73 pour 100 ; à 400°, 80 pour 100, et au delà de » 1500°, 96 pour 100 environ, sans qu'il ait été possible de le trans- » former en carbone pur, même à la plus haute température qui ait été » produite, celle de la fusion du platine.

» Le charbon contient toujours du gaz, et la plus haute chaleur n'a pu » l'en dépouiller entièrement. La quantité de gaz qu'il retient varie avec » la température de la carbonisation : à 250°, elle est le 1/2 du poids du » charbon ; à 300°, le 1/3 ; à 350°, le 1/4 ; à 400°, le 1/20, et à 1500°, le » 1/100 environ.

» Les faits précédents démontrent l'extrême influence que la tempéra- » ture et la durée de la carbonisation du même bois exercent, tant sur » le rendement que sur la composition du charbon.

» Le bois, carbonisé en vase entièrement clos, ne laisse plus se dégager » au dehors une grande partie de son carbone, comme cela a lieu dans » la carbonisation ordinaire ; il le retient presque tout entier à l'état » solide dans le charbon produit : aussi le rendement de celui-ci est-il » bien plus considérable. Entre 150° et 300°, il est environ de 80 pour 100, » c'est-à-dire près du triple du rendement ordinaire.

» Dans la carbonisation ordinaire, le bois ne produit du charbon roux, » origine du charbon, qu'à 270° environ, et le rendement est de 40 pour » 100 au plus. Or, en vase entièrement clos, le bois se change en charbon » roux à 180°, et le rendement est de 90 pour 100 environ, c'est-à-dire » près du double.

» Le bois, enfermé dans un vase entièrement clos et exposé à la chaleur » de 300°, éprouve une véritable fusion ; il coule, s'agglutine et adhère » au vase. Après le refroidissement, il a perdu toute texture organique, » ne présente plus qu'une masse noire, miroitante, caverneuse et fondue. » Il ressemble entièrement à de la houille grasse, qui a éprouvé comme » un commencement de fusion. Cette expérience fournit peut-être l'ex- » plication la plus simple de la formation des combustibles minéraux.

» Les charbons faits en vase entièrement clos contiennent 10 fois plus de » cendres que les charbons faits par les procédés ordinaires. Il faut donc » admettre que, dans certains cas, les matières volatiles qui s'échappent » pendant la distillation ou la carbonisation, entraînent avec elles, soit à

» l'état de mélange, soit à l'état de combinaison, une très grande quan-
» tité de substances minérales qui composent les cendres. »

Le bois, carbonisé par les procédés ordinaires, ne fournit pas un charbon homogène : l'analyse des charbons obtenus dans diverses poudreries présente des différences de 10 pour 100 en carbone pur. Ces variations peuvent tenir :

1° Aux conditions dans lesquelles la carbonisation a été opérée ;

2° A la nature des bois soumis à la calcination.

Il était donc nécessaire de constater si tous les bois chauffés à la même température donnent une égale quantité de charbon, et si ce charbon offre une composition identique.

Nous donnons ici, d'après M. Violette, le tableau synoptique des résultats obtenus dans ces analyses.

De la dessiccation à 150° et de la carbonisation à 300° de différentes espèces de bois.

NATURE des BOIS.	DESSICCATION.				CARBONISATION.			OBSERVATIONS. — (Les nombres suivants indiquent l'âge du bois.)
	POIDS DU BOIS.		PERTE		POIDS DU BOIS préalablement desséché.		QUANTITÉS de charbon obtenu de 100 part. de bois	
	Avant la dessiccation	Après la dessiccation	relative au poids du bois desséché.	pour 100.	Avant la carbonisat.	Après la carbonisat.		
Acajou	115,25	98,00	17,25	8,80	98,00	44,00	44,89	»
Agaric (de saule)	62,36	49,20	11,16	21,32	49,20	20,00	40,64	Trois à cinq ans.
Ajonc	122,58	95,50	27,08	22,86	95,50	32,70	34,24	Trois à cinq ans.
Alizier (droulier)	148,11	68,40	79,71	51,91	68,40	27,60	40,35	Huit à dix ans.
Aubépine (alizier)	167,40	111,50	45,90	27,88	115,50	38,70	34,70	Huit à dix ans.
Aylanthe (vernis du Japon)	112,07	78,60	33,47	29,91	78,60	29,30	37,27	Cinq à six ans.
Aune	98,58	84,00	14,58	14,90	84,00	28,90	34,40	Huit à dix ans.
Baguenaudier	65,76	54,50	11,26	17,12	54,50	19,00	34,85	Cinq à six ans.
Bois de cocotier	91,30	77,50	13,80	15,12	77,50	29,40	37,93	»
Bois de fer	94,62	81,60	13,02	13,76	81,60	35,70	43,75	Fragment d'une lance de sauvage de l'Océanie.
Bois de lettre	91,17	77,50	13,67	15,00	77,50	34,30	44,25	»
Bouleau	112,73	70,80	41,93	37,20	70,80	24,20	34,17	Dix à douze ans.
Boule-de-neige	117,93	95,20	22,73	19,27	95,20	30,50	32,03	Six à huit ans.
Bourdaine	125,13	108,00	17,13	13,69	108,00	36,30	33,61	Deux à trois ans.
Buis	82,00	71,70	11,70	12,56	71,70	29,00	40,44	»
Catalpa (bignone)	68,63	51,70	16,93	24,67	51,70	16,20	31,33	Huit à dix ans.
Cerisier	188,63	121,00	67,63	35,85	121,00	43,00	35,53	Quinze à vingt ans.
Charme	125,21	104,50	20,71	16,54	104,50	36,00	34,44	Quinze à vingt ans.
Châtaignier	61,48	40,20	21,28	34,61	40,20	14,50	36,06	Dix à quinze ans.
Chêne	151,30	128,00	23,30	15,40	128,00	59,00	46,09	»

Chènevotte	56,38	51,50	4,88	14,23	51,50	20,20	39,22	»
Chèvrefeuille	87,01	51,40	35,61	40,93	51,40	19,00	36,96	Quatre à cinq ans.
Clématite	88,65	43,00	45,65	51,50	43,00	16,70	38,83	Quatre à cinq ans.
Cognassier	104,54	70,00	34,54	33,04	70,00	23,30	33,28	Huit à dix ans.
Cornouiller (sanguin)	164,41	90,50	73,91	43,80	90,50	30,20	33,36	Quatre à cinq ans.
Coudrier (noisetier)	106,78	75,60	31,18	29,20	75,60	24,80	32,79	Quatre à cinq ans.
Coton cardé	30,70	27,80	2,90	9,44	27,80	7,40	37,41	»
Cytise (faux-ébénier)	66,80	47,20	19,60	29,33	47,20	17,00	36,01	Quinze à vingt ans.
Ébène	154,29	141,50	12,79	8,39	141,50	76,85	54,30	»
Églantier	112,06	82,50	29,56	26,38	82,50	30,70	37,21	Dix ans.
Épine-vinette	93,09	66,50	26,59	28,57	66,50	22,80	34,28	Dix ans.
Érable	122,68	94,80	27,88	22,72	94,80	32,00	33,75	Six à sept ans.
Frêne	155,70	129,20	26,50	17,39	129,20	43,00	38,28	Trente à quarante ans.
Fusain	86,89	56,00	30,89	35,55	56,00	20,50	36,60	Huit à dix ans.
Gaïac	309,54	278,50	31,04	10,03	278,50	116,60	41,86	»
Genêt	73,99	63,00	10,99	14,85	63,00	21,00	33,33	Trois à cinq ans.
Genévrier	110,33	67,30	43,03	39,00	67,30	29,00	43,07	Huit à dix ans.
Groseillier	90,83	68,70	22,13	24,36	68,70	24,50	35,66	Trois à quatre ans.
Houx	181,35	113,00	68,35	37,69	113,00	36,40	32,21	Huit à dix ans.
If	194,14	175,20	18,94	9,75	175,20	80,70	46,06	»
Jonc	14,67	13,00	1,67	11,39	13,00	5,00	38,46	»
Liége	26,52	25,00	1,52	5,75	25,00	15,70	62,80	»
Lierre	82,06	61,00	21,06	25,67	61,00	21,20	34,75	Quinze à vingt ans.
Lilas	94,42	60,60	33,82	35,82	60,60	19,30	31,84	Huit à dix ans.
Marronnier d'Inde	116,16	62,20	53,96	46,45	62,20	19,20	30,86	Vingt à trente ans.
Mélèze	132,33	95,50	36,83	27,83	95,50	38,50	40,31	Dix à douze ans.
Merisier à grappe	118,15	96,00	22,15	18,75	96,00	31,40	32,70	Quatre à cinq ans.
Néflier	44,04	38,50	5,54	16,16	38,50	13,70	35,57	Huit à dix ans.
Orme	134,27	122,00	12,27	9,13	122,00	34,59	46,99	»
Paille de blé	66,93	58,20	8,73	13,13	58,20	31,40	39,49	»
Palmier	92,05	79,50	13,55	13,63	79,50	31,40	39,49	»
Peuplier (tronc)	47,11	25,70	21,41	45,45	25,70	8,00	31,12	Quinze ans.
Peuplier (racine)	34,94	22,00	14,94	37,00	22,00	9,00	40,90	Quinze ans.
Peuplier (feuilles)	24,20	10,50	13,70	56,61	10,50	4,30	40,95	Quinze ans.

De la dessiccation à 150° et de la carbonisation à 300° de différentes espèces de bois.

NATURE des BOIS.	DESSICCATION.				CARBONISATION.			OBSERVATIONS.
	POIDS DU BOIS.		PERTE		POIDS DU BOIS préalablement desséché		QUANTITÉS de charbon obtenu de 100 part. de bois.	—
	Avant la dessiccation	Après la dessiccation	relative au poids du bois desséché.	pour 100.	Avant la carbonisat.	Après la carbonisat.		(Les nombres suivants indiquent l'âge du bois.)
Pin maritime.	89,48	47,00	42,48	47,47	47,00	19,50	41,48	Dix ans.
Pin sauvage	69,20	37,30	31,90	46,10	37,30	15,20	40,75	Dix ans.
Platane.	125,33	108,00	17,33	13,82	108,00	37,50	34,69	Dix ans.
Poirier.	147,26	114,80	32,46	22,47	114,80	36,60	31,88	Sept à huit ans.
Pommier.	169,85	147,00	22,85	13,99	147,00	51,00	34,69	Sept à huit ans.
Prunier.	250,50	182,00	68,50	27,34	182,00	62,00	34,06	Sept à huit ans.
Robinier	100,96	67,90	33,06	32,31	67,90	22,70	33,42	Dix à douze ans.
Satinay.	83,08	74,00	9,08	10,93	74,00	38,50	52,00	»
Saule.	95,91	81,50	14,41	15,03	81,50	27,50	33,74	Huit à dix ans.
Saule pourri	»	»	»	»	23,00	12,00	52,47	Ce bois, semblable à de l'amadou, provient d'une poutre complétement pourrie.
Sureau	197,29	141,50	55,79	28,02	141,50	52,80	37,31	Huit à dix ans
Sycomore (érable)	135,04	84,40	50,64	37,50	84,40	28,50	33,76	Douze à quinze ans.
Thuya du Canada.	72,76	50,70	21,46	29,[illegible]1	50,70	20,00	39,44	Douze à quinze ans.
Tilleul	127,94	70,00	57,94	45,31	70,00	22,30	31,85	»
Tremble	105,10	91,50	13,60	12,94	91,50	32,00	34,97	»
Troëne.	44,19	37,50	6,69	15,15	37,50	13,70	36,53	Huit à dix ans.
Vigne.	113,65	78,00	35,65	31,22	78,00	25,00	32,05	Dix à douze ans.
Bois d'Herculanum.	1,50	1,30	0,20	13,33	1,30	24,60	49,69	Fragment d'une poutre trouvée dans les fouilles d'Herculanum.

L'examen du tableau précédent conduit aux observations suivantes :

« Les bois carbonisés à la même température ne donnent pas la même » quantité de charbon ; le rendement en charbon qui, dans soixante-» douze espèces de bois a varié de 30 à 54 pour 100, diffère donc avec la » nature du bois. »

Les bois, d'un tissu compacte et serré comme le chêne, le buis, le satinay, etc., se carbonisent plus lentement que les bois blancs, et laissent aussi un dépôt de charbon plus considérable.

« Les charbons de tous les bois, carbonisés à la même température, » n'ont pas la même composition élémentaire ; la quantité de carbone a » varié de 15 pour 100 dans l'analyse de soixante-douze espèces de char-» bon. La composition des charbons varie donc, non-seulement avec la » température de la carbonisation, comme on l'a précédemment démon-» tré, mais encore avec la nature du bois. » Ce qu'il est facile de constater dans le tableau suivant, où se trouve indiquée la composition moyenne des charbons de bois différents, préparés à la température constante de 300°.

NATURE des CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	CARBONE.	HYDROG.	OXYGÈNE, AZOTE ET PERTE.	CENDRES.
Ajonc.	76,629	4,108	17,975	1,287
Baguenaudier	74,199	4,381	20,596	0,822
Bourdaine.	73,236	4,254	21,962	0,569
Bois de fer.	72,564	4,527	22,513	0,399
Alizier.	72,475	4,614	22,294	0,624
Liége	72,362	8,528	19,110	0,000
Bois de lettres.	71,850	4,373	22,316	1,454
Genêt	71,620	4,576	22,724	1,079
Aylanthe (vernis du Japon). .	71,460	4,211	23,515	0,813
Genévrier	71,433	5,073	23,324	0,168
Pin sauvage.	71,358	5,948	21,694	0,500
Lierre.	71,198	4,243	24,204	0,354
Bouleau.	71,133	4,552	23,554	0,730
Pin maritime	71,000	5,011	22,939	0,544
Boule-de-neige.	70,992	2,353	20,657	0,531
Aubépine	70,793	4,443	23,417	1,345
Palmier	70,724	4,552	23,493	1,230
Robinier.	70,595	5,230	22,772	1,407
Buis.	70,499	3,740	25,115	0,643
Cytise.	70,429	4,714	24,246	0,610
Frêne.	70,395	4,539	24,367	0,692
Érable.	70,069	4,613	24,892	0,425
Cerisier	70,028	3,928	25,284	0,755

NATURE des CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	CARBONE.	HYDROG.	OXYGÈNE, AZOTE ET PERTE.	CENDRES.
Catalpa	69,948	4,799	24,347	0,902
Sureau	69,936	4,837	24,517	0,708
Mélèze	69,887	5,088	24,552	0,472
Merisier à grappe	69,872	4,313	25,185	0,424
Tilleul	69,829	5,452	23,023	1,695
Thuya du Canada	69,713	5,412	24,294	0,580
If	69,620	5,864	24,210	0,304
Clématite	69,598	4,823	24,400	1,129
Épine-vinette	69,479	4,960	25,347	0,268
Lilas	69,439	4,633	24,805	1,121
Troëne	69,322	3,015	24,577	3,085
Coudrier	69,311	4,823	24,973	0,892
Chèvrefeuille	69,287	4,603	25,122	0,992
Sycomore (érable)	69,229	4,402	25,082	1,236
Néflier	69,209	4,643	25,259	0,887
Marronnier d'Inde	69,194	5,362	24,374	1,069
Fusain	69,135	4,763	25,385	0,716
Châtaignier	69,127	4,326	26,125	0,421
Cornouiller (sanguin)	69,026	3,840	26,490	0,634
Églantier	68,993	5,119	25,391	0,496
Saule	68,900	5,133	24,633	1,333
Platane	68,879	4,797	25,572	0,749
Coton cardé	68,852	5,213	24,690	1,245
Charme	68,835	4,142	26,382	0,641
Peuplier (tronc)	68,741	4,866	25,539	0,853
Satinay	68,705	4,830	25,765	0,700
Cocotier	68,268	4,053	23,984	3,695
Houx	68,521	4,741	25,890	0,847
Vigne	68,202	4,980	26,084	0,280
Cognassier	68,180	4,068	27,053	0,698
Tremble	68,169	5,512	25,729	0,589
Ébène	68,047	3,868	27,879	0,205
Groseillier	67,988	5,117	25,704	1,190
Agaric (de saule)	67,636	3,489	20,643	8,231
Chêne	67,421	4,099	28,479	0,200
Pommier	67,401	5,150	27,068	0,381
Peuplier (racine)	67,020	5,217	26,674	1,088
Orme	66,862	4,669	28,181	0,288
Acajou	66,821	4,622	27,378	1,178
Prunier	66,118	5,756	27,529	0,596
Poirier	65,924	5,310	28,243	0,522
Jonc	64,281	4,744	30,596	0,378
Gaïac	64,165	4,333	31,014	0,487
Chènevotte	62,127	4,976	31,499	1,396
Paille de blé	61,090	4,365	33,785	0,759
Peuplier (feuille)	52,514	4,819	41,277	1,388

Les bois ayant servi à ces expériences étaient d'un âge et d'un genre différents ; de plus, ils avaient été prélevés sur des rameaux de diverses grosseurs. On pouvait donc admettre que les variations obtenues dans la nature et la quantité du charbon avaient pour origine la répartition inégale du carbone dans les différents organes du même végétal.

En réunissant les résultats obtenus dans l'analyse des diverses parties d'un même arbre, on obtient le tableau suivant :

Tableau de la composition du bois pris sur diverses parties du même arbre.

NATURE du BOIS.		SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE BOIS.			
		CARBONE.	HYDROG.	OXYGÈNE et AZOTE.	CENDRES.
Feuille		45,015	6,971	40,910	7,118
Petite branche	Écorce	52,496	7,312	36,737	3,454
	Bois	48,359	6,605	44,730	0,304
Moyenne branche	Écorce	48,855	6,342	41,121	3,682
	Bois	49,902	6,607	43,356	0,134
Grosse branche	Écorce	46,871	5,570	44,656	2,903
	Bois	48,003	6,472	45,170	0,354
Tronc	Écorce	46,267	5,930	44,755	2,657
	Bois	48,925	6,460	44,319	0,296
Grosse racine	Écorce	49,085	6,024	48,761	1,129
	Bois	49,324	6,286	44,108	0,231
Moyenne racine	Écorce	50,367	6,069	41,920	1,643
	Bois	47,390	6,259	46,126	0,223
Racine chevelue avec écorce		45,063	5,036	43,503	5,007

Ce tableau nous montre que :

« Dans le même arbre, les principes constitutifs sont inégalement ré- » partis. La feuille et le chevelu ont la même composition ; ils renferment » 5 pour 100 de carbone en moins que le bois du tronc. Les écorces du » plus petit rameau et de la plus petite racine ont la même composition ; » elles contiennent environ 5 pour 100 en plus de carbone que l'écorce » du tronc. Le bois proprement dit a la même composition que le tronc, » les branches et les racines. Les substances minérales sont très inégale- » ment réparties dans l'arbre. La quantité de cendres fournie par le bois » du tronc étant représentée par 1, celle de la feuille est 25, celle du » chevelu 16, celle de l'écorce de la branche 11, celle de l'écorce du » tronc 9, celle de l'écorce de la racine 5. »

En étudiant les propriétés physiques des divers charbons, on arrive aux conclusions suivantes :

« Les charbons exposés à l'air humide absorbent des quantités d'eau » qui varient avec la température de leur carbonisation, et qui décroissent » au fur et à mesure que la température augmente.... Les charbons pré- » parés aux températures ainsi croissantes, 150°, 250°, 350°, 430°, 1500°, » ont absorbé des quantités d'eau ainsi décroissantes, 21 pour 100, » 7 pour 100, 6 pour 100, 4 pour 100, 2 pour 100 environ. Les charbons » en poudre absorbent environ deux fois plus d'eau que les mêmes char- » bons en morceaux.

» La conductibilité des charbons pour la chaleur croît avec la tempé- » rature de leur carbonisation ; d'abord faible et peu variable dans les » charbons faits aux températures comprises entre 150° et 300°, elle croît » plus rapidement dans ceux préparés à une température plus élevée, et » atteint une valeur égale aux deux tiers de celle du fer.

» La conductibilité des charbons pour l'électricité croît avec la tempé- » rature de leur carbonisation. Le charbon fait à 1500° conduit beaucoup » mieux l'électricité que le charbon retiré des cornues à gaz d'éclairage, » et convient parfaitement à l'éclairage électrique.

» La densité des charbons varie avec la température de leur carboni- » sation ; elle est plus grande que celle de l'eau : elle décroît de 1,507 à » 1,402 dans les charbons préparés aux températures comprises entre » 270° et 350° ; elle croît de 1,402 à 1,500 dans ceux préparés aux tem- » pératures comprises entre 270° et 350° ; elle croît encore dans ceux » préparés aux températures comprises entre 350° et 1500°, et atteint sa » valeur maximum, qui est 2,002, celle de l'eau étant représentée » par 1,000.

» Les charbons, étant allumés, conservent leur ignition pendant une » durée qui varie et décroît avec la température de leur carbonisation. » Celui fait à 260° brûle le plus facilement et le plus longtemps ; ceux » faits aux températures comprises entre 1000° et 1500° se refusent à toute » ignition et ne peuvent même être allumés.

» Les charbons exposés à la chaleur s'enflamment spontanément à des » températures variables. Le plus inflammable de tous les charbons de » bois prend feu spontanément dans l'air à 300° : c'est celui d'agaric de » saule. Les charbons de tous les autres bois, préparés à la température » constante de 300°, prennent feu spontanément dans l'air entre 360° et » 380°, selon la nature du bois qui les a produits, les bois légers brûlant » plus facilement que les bois lourds.

» Les charbons d'un même bois, préparés à des températures crois- » santes, prennent feu spontanément dans l'air à des températures fort » inégales, et qui croissent avec le degré de leur carbonisation. Les » charbons préparés entre 260° et 280° brûlent entre 340° et 360° ; ceux

» préparés entre 290° et 350°, brûlent entre 360° et 370° ; ceux préparés » à 432° brûlent environ à 400° ; ceux préparés entre 1000° et 1500° brû- » lent entre 600° et 800° ; enfin celui préparé à la chaleur de la fusion du » platine ne s'enflamme qu'à 1250° environ. »

Le combustible désigné sous le nom de *bois roux* ou de *bois torréfié* se prépare en calcinant du bois ordinaire dans des cylindres de fonte qui sont chauffés par la flamme perdue des hauts fourneaux ; le bois perd ainsi jusqu'à 50 pour 100 de son poids, et produit en brûlant plus de chaleur que le bois ordinaire.

Les bois soumis à l'incinération laissent un certain nombre de substances minérales fixes qui forment les cendres. La proportion des cendres est toujours très faible, et varie, du reste, dans le même végétal. Ainsi les feuilles et l'écorce des bois donnent plus de cendres que les branches ; les branches en donnent plus que le tronc. Nous indiquons ici les quantités de cendres que laissent les principaux bois :

	Cendres.
Peuplier, érable, bourdaine, liége	0,0020
Buis	0,0036
Chêne écorcé, fusain, frêne, aune, sapin, pin, noisetier, bouleau	0,0040
Épine	0,0050
Tremble	0,0060
Toile de fil	0,0090
Coton blanc	0,0100
Écorce de chêne	0,0120
Acajou, ébène	0,0160
Fagots	0,0220
Fougères	0,0450

(M. BERTHIER.)

Les cendres du bois se composent de sels alcalins solubles qui sont formés par la combinaison de la potasse et de la soude avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, et de matières insolubles qui contiennent de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie, de la silice, des oxydes de fer et de manganèse.

Les diverses substances minérales que les plantes laissent pour résidu, lorsqu'on les soumet à la calcination, entrent comme parties essentielles dans la composition des végétaux, et sont indispensables à leur développement.

Il était donc très important pour l'agriculture de déterminer la composition exacte des cendres des végétaux.

Th. de Saussure, et après lui plusieurs savants, ont analysé les cendres d'un grand nombre de plantes. En comparant les divers résultats qui ont été obtenus, on arrive aux principes suivants :

Les végétaux ne contiennent pas d'alumine, quoique cette substance soit abondamment répandue dans le sol. Les faibles traces qu'on en retrouve parfois dans les cendres proviennent d'une couche d'argile qui est restée adhérente à la surface du végétal, et qui se mélange avec les cendres pendant la combustion.

L'absence de l'alumine doit être attribuée aux propriétés de cet oxyde qui, étant insoluble dans l'eau et n'ayant que des affinités très faibles, ne peut ni s'introduire dans les plantes par succion capillaire, ni se combiner avec les acides organiques en présence de bases fortes, telles que la potasse, la chaux, l'oxyde de fer, et l'oxyde de manganèse.

La silice ne se rencontre qu'en petite quantité dans les cendres de bois; on la trouve au contraire en proportion considérable dans les cendres des plantes. Cette substance s'introduit dans les tissus végétaux, grâce à sa solubilité dans l'eau et à la facilité avec laquelle elle s'unit aux alcalis.

Les cendres de végétaux différents, ayant pris leur accroissement dans le même terrain, présentent de nombreux rapports quand les espèces ont de l'analogie. Elles sont, au contraire, très différentes lorsque les plantes sont d'un genre différent. On peut donc admettre que les substances minérales contenues dans les végétaux ne se sont pas accidentellement introduites dans leurs tissus par voie mécanique, et que les plantes choisissent dans le sol, pour se les approprier, les matières qui conviennent le mieux à leur organisation.

Enfin ce qui prouve encore que les forces vitales jouent un rôle dans l'absorption des substances minérales par les plantes, c'est que ces substances se répartissent d'une manière inégale dans les divers organes du même végétal.

Voici, d'après M. Berthier, la composition en centièmes des cendres d'un grand nombre de plantes :

COMPOSITION DES CENDRES.			Racine de garance.	TUBERCULES. Topinambours.	Pommes de terre.	Oignons rouges.	TIGES GARNIES DE LEURS FEUILLES. Vigne de Nemours.	Millet à épis.	Lin.	Lin roui.	Paille de froment.	Paille de seigle multicaule.	Foin de Nemours.	Luzerne de Nemours.	Roseaux de Nemours.	TIGES DÉGARNIES de leurs feuilles. Haricots du Canada.	Cannes à sucre.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	»	»	3,80	»	Le lin roui ne contient plus de substances minérales.	3,40	»		»	»	»	22,00
	Carbonates	Carbonate de potasse.	31,11	31,50	42,43	21,60	16,40	29,40	32,68		»	18,50	12,20	14,44	»	15,52	»
		Carbonate de soude.							»		»				»		»
	Chlorures	Chlorure de potassium.	3,14	7,50	2,80	4,00	2,20	1,10	1,64		2,90	3,00	3,64	1,90	0,78	1,94	»
		Chlorure de sodium.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Sulfates	Sulfate de potasse.	3,93	6,00	2,80	14,40	4,40	4,00	6,68		0,30	5,00	1,30	2,66	3 40	1,94	»
		Sulfate de soude.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate	Phosphate de potasse.	»	30,00	34,70	»	»	2,00	»		»	0,40	»	»	»	»	»
	Silicate	Silicate de potasse.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	4,00	»	»
Poids de la partie soluble des cendres.			38,18	75,00	82,73	40,00	23,00	40,00	41,00		16,60	26,90	17,14	19,00	. . .	19,40	22,00
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines.	Chaux.	»	»	»	»	»	»	»		15,70	»	»	»	»	»	10,00
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique.	Carbonate de chaux.	35,01	»	2,80	12,00	49,82	8,20	33,04		»	50	22,62	64,26	6,00	65,38	»
		Carbonate de magnésie.	4,13	»	»	10,00	3,85	»	3,54		»	»	7,39	6,07	»	»	»
		Acide carbonique.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	1,00	»	»
	Oxydes métalliques	Oxyde de fer.	»	»	»	»	»	»	»		2,60	»	»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Sulfate.	Sulfate de chaux.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de chaux.	9,71	16,50	[M] 6,87	38,00	15,70	7,40	20,06		»	9,10	11,31	8,43	[F] 6,60	[M] 5,80	»
		Phosphate de magnésie.	»	[F] 8,50	2,50	»	»	»	»		»	»	»	»	»	2,17	»
		Phosphate de fer.	5,09	»	1,70	»	1,83	0,90	»		»	»	1,64	»	»	1,45	»
		Phosph. de manganèse.	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
		Acide phosphorique.	»	»	»	»	»	»	»		1,20	»	»	»	»	»	»
	Silice.		7,88	»	2,50	»	5,80	43,20	2,36		73,90	61,50	39,80	2,24	78,22	5,80	68,00
Poids de la partie insoluble des cendres.			. . .	25,00	17,27	60,00	77,00	59,70	59,00		83,40	73,10	82,86	81,00	. . .	80,60	78,00

NOTA. — Les lettres M et F placées au-dessus des nombres indiquent que le sel contient de petites quantités de manganèse ou de fer.

COMPOSITION DES CENDRES.		BOIS.		PARTIES HERBACÉES.		FEUILLES VIVANTES.				FEUILLES MORTES.						
		Mûrier Moretti.	Pin de Bordeaux.	Luzerne d'Orange (regain)	Garance.	Mûrier Lhou.	Pin de Bordeaux.	Vigne de Nemours.	Maïs à bec.	Mûrier Lhou.	Pin de Bordeaux.	Noyer de Nemours.	Marronnier d'Inde.	Platane.	Peuplier suisse.	Vigne de Nemours.
PARTIES SOLUBLES. Alcali	Potasse.	»	»	»	»	»	»	»	25,60	»	»	»	»	»	»	»
Carbonates	Carbonate de potasse.	10,27	4,21	8,50	15,00	7,10	7,71	7,20		2.94	2,70	2,37	»	»	»	5,12
	Carbonate de soude.												»	»	»	
Chlorures	Chlorure de potassium.	0,35	0,39	10,50	9,00	0,60	0,5 2	0,80	3,50	1,47	»	0,74	3,00		»	1,41
	Chlorure de sodium.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
Phosphate	Phosphate de potasse.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,00	»	»
Sulfates	Sulfate de soude.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
	Sulfate de potasse.	6,78	»	16,00	6,00	2,60	4,77	7,00	4,90	2,18	»	2,07	3,00	»	0,70	2,29
	Sulfate de chaux.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	4,00			»
Silicate	Silicate de potasse.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Poids de la partie soluble des cendres.		17,40	7,20	35,00	30,00	10,30	13,00	15,00	34,00	6,59	2,70	5,18	. . .	. . .	. . .	8,82
PARTIES INSOLUBLES. Terres alcalines	Chaux.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Magnésie.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Carbonates terreux ou acide carbonique	Carbonate de chaux.	47,93	68,74	53,00	50,00	53,00	65,82	51,00	11,00	53,73	84,90	73,17	48,80	54,00	84,80	62,62
	Carbonate de magnésie.	6,61	6,43	1,30	2,50	»	6,96	3,40	»	»	»	3,60	5,70	8,50	2,00	8,6[illegible]
	Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxydes métalliques	Oxyde de fer.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Oxyde de manganèse.	»	»	»	»	»	1,22	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de magnésie.	3,30	»	»	»		»	»	»	F 1,86	F 2.20	»	4,00	3,00	»	»
	Phosphate de chaux.	19,80	7,20	9,10	7,00	9,00	8,70	15,30	22,00	11,60	5,90	11,81	1,0[illegible]	»	5,00	13,27
	Phosphate de fer.	»	4,00	»	1,50		1,70	5,10	»	»	1,60	»	6,50	8,00	0,50	
	Phosph. de manganèse.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,10	1,50	»	»	»	»
	Acide phosphorique.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Silice.		»	6,43	1,60	9,00	27,70	2,60	10,20	33,00	26,19	1,60	4,74	24,00	»	7,00	6,63
Poids de la partie insoluble des cendres.		82, 60	92,80	65,00	70,00	89,70	87,00	85,00	66,00	93,41	97,30	94,82	. . .	. . .	. . .	91,18

NOTE. — La lettre F placée au-dessus des nombres indique que le sel contient de petites quantités de fer.

COMPOSITION DES CENDRES.			SON BRUT.		SON PURIFIÉ.				COSSES DE LÉGUMES.			TÉGUMENTS.				COTYLÉDONS.	
			Blé froment.	Seigle.	Blé froment.	Seigle.	Orge.	Avoine	Haricots blancs (Soissons).	Haricots flageolets.	Pois prince Albert.	Lentilles de la grande espèce.	Fèves de marais.	Haricots blancs du pays.	Châtaignes.	Haricots blancs du pays.	Fèves de marais.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali.	Potasse.	»	»	»	»	10,00	4,60	»	»	»	Ces cendres sont composées en majeure partie de phosphates terreux et de carbonate de chaux.	»	»	» (1)	»	»
	Carbonates.	Carbonate de potasse	»	»	»	»	»	»	56,60	29,80	24,00		20,00	7,10	40,00	»	»
		Carbonate de soude															
	Sulfates.	Sulfate de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Sulfate de potasse							3,10	3,40	1.20		6,60	2,60	»	»	»
	Chlorures	Chlorure de potassium	»	»	»	»	»	»	1 80	3,60	0,80			1,30	»	»	»
		Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	»	»	»			»	»	»	»
	Phosphate.	Phosphate de potasse	53,00	60,00	36,70	27,70	»	»	»	»	»		»	»	»	83,00	73,90
	Silicate.	Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
Poids de la partie soluble des cendres			. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	61,50	36,80	26,00		26,60	11,00	40,00	. . .	73,90
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines.	Chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique.	Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	»	26,00	40,00	59,70		60,00	61,10	25,00 [M]	»	»
		Carbonate de magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	17,00	10,00	»	»
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Oxydes métalliques.	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique.	Phosphate de chaux	11,30	11,00	20,00	33,30	45,00	9,30	7,70	8,00	5,50 [M]		13,40	11,00	25,00 [F]	3,00	17,30
		Phosphate de magnésie	35,70	26,90	43,30	39,00	20,00	15,10 [F]	0,90	» [F]	5,50 [F]		»	»	»	14,00	8,80
		Phosphate de manganèse	»	2,10	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Phosphate de fer	»	»	»	»	»	»	»	4,00 [M]	»		»	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Silice		»	»	»	»	25,00	71,00	3,90	6,20	3,30		»	»	»	»	»
Poids de la partie insoluble des cendres			. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	38,50	63,20	74.00		73,40	89,00	60,00	. . .	26,10

(1) Ces carbonates contenaient des traces de chlorures et de sulfates alcalins.— Les lettres M et F placées au-dessus des nombres indiquent que le sel contient de petites quantités de manganèse ou de fer.

COMPOSITION DES CENDRES.			GRAINS A L'ÉTAT NATUREL.													GRAINS DÉCORTIQUÉS.		
			Blé blanc, dit blé chartrain.	Blé d'Égypte.	Seigle.	Orge.	Avoine	Riz de la Camargue.	Maïs de Nemours.	Haricots Soissons.	Haricots flageolets.	Haricots verts de Paris.	Pois verts normands.	Lentilles de la grande espèce.	Moutarde blanche.	Gruau.	Orge perlé.	Riz de la Caroline.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	22,50	12,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	16,80	»
	Carbonates	Carbonate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	31,50	1,20	26,00	»	»	»	»	»	»
		Carbonate de soude	»	»	»	»	»	»	»		»		»	»	»	»	»	»
	Chlorures	Chlorure de potassium	»	»	traces	»	»	»	»	3,10	3,40	6,50	3,70	12,20	»	»	»	»
		Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Sulfates	Sulfate de potasse	»	»	»	»	»	»	2,00	»	»	13,00	»	»	10,00	»	»	»
		Sulfate de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate	Phosphate de potasse	50,00	51,70	48,50	12,50	7,50	24,10	41,50	42,70	76,80	»	66,70	61,70	26,30	50,00	36,60	57,00
	Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Poids de la partie soluble des cendres			50,00	51,70	52,50	34,00	19,50	24,10	43,50	77,30	81,40	45,50	70,40	73,90	36,30	50,00	53,40	57,00
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique	Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	2,50	»	»	»	»	»	»	»
		Carbonate de magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»	16,00	»	»	»	»	»	»
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Oxydes métalliques	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de chaux	[M] 22,00	20,00	[M] 29,20	15,00	16,50	24,10	18,50	8,40	9,70	28,00	22,20	6,50	39,80	15,40	25,00	23,00
		Phosph. de magnésie	[F] 28,00	28,30	»	25,00	[F] 20,00	24,10	38,00	14,30	[F] 6,40		6,60	19,60	23,90	33,30	21,60	20,00
		Phosph. de manganèse	»	»	[F] 18,30	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Phosphate de fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Silice		»	»	»	25,00	44,00	27,70	»	»	»	5,10	0,80	»	»	1,30	»	»
Poids de la partie insoluble des cendres			50,00	48,30	47,50	65,00	80,50	65,90	56,50	22,70	18,60	49,10	29,60	26,10	63,70	50,00	46,60	43,00

Nota. — Les lettres F et M placées au-dessus des nombres indiquent que le sel contient de petites quantités de fer et de manganèse.

	COMPOSITION DES CENDRES.		FRUITS. Châtaignes.	Noix.	Marc de noix.	Raisin séché.	Pepins de raisin rouge.	Chasselas blanc frais.	Raisin noir frais.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	»	»		
	Carbonates	Carbonate de potasse	47,60	»	»	44,40	13,50		
		Carbonate de soude		»	»				
	Chlorures	Chlorure de potassium	traces.	»	»	2,70	1,50		
		Chlorure de sodium		»	»	»	»		
	Sulfates	Sulfate de potasse		»	»	5,00	3,50		
		Sulfate de soude		»	»	»	»		
	Phosphate	Phosphate de potasse	32,00	52,07	44,50	»	»		
	Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»		
	Poids de la partie soluble des cendres		79,60	52,00	.....	52,10	18,50	49,45	50,00
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique	Carbonate de chaux	»	»	»	10,50	17,50	20,05	25,22
		Carbonate de magnésie	»	»	»	12,50	14,00	5,50	
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»
	Oxydes métalliques	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»
	Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de chaux	9,00[M]	30,40	»	23,50	50,00	25,00	24,78
		Phosphate de magnésie	11,40[F]	17,60	40,00	»	»	»	»
		Phosphate de manganèse	»	»	»	»	»	»	»
		Phosphate de fer	»	»	»	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»
	Silice		»	»	»	1,40	»	»	»
	Poids de la partie insoluble des cendres		20,40	48,00	14,50	47,90	81,50		

Nota.— Les lettres F et M placées au-dessus des nombres indiquent que les sels renferment de petites quantités de fer ou de manganèse.

Lorsqu'on traite le bois par l'acide sulfurique, on obtient, comme nous l'avons dit précédemment, de la dextrine et du glucose; mais il se forme en outre, dans cette réaction, un acide double qui a pour formule : $C^{18}H^{18}O^{18},2SO^3$, et que l'on nomme *acide végéto-sulfurique.*

Pour obtenir cet acide, on traite le bois par un grand excès d'acide sulfurique ; on sature ensuite l'acide par le carbonate de plomb qui forme du sulfate de plomb insoluble et du *végéto-sulfate de plomb* soluble ; on filtre la liqueur et l'on décompose le sel de plomb soluble par l'hydrogène sulfuré qui isole l'acide végéto-sulfurique. Cet acide possède une saveur fortement acide ; il se combine avec toutes les bases et forme des sels cristallisables. Le ligneux paraît du reste se combiner avec l'acide sulfurique en plusieurs proportions.

Le bois s'altère facilement lorsqu'on l'expose à l'influence simultanée de l'air et de l'humidité; il se colore, se désagrége et transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique. C'est dans ces conditions que se forment le *terreau* et la *tourbe.*

TOURBE.

La tourbe provient de l'altération qu'éprouvent dans les lieux marécageux les plantes aquatiques herbacées.

La tourbe se trouve en bancs horizontaux souvent fort épais : on y rencontre quelquefois des débris de poteries et d'ustensiles divers qui mettent en évidence son origine toute moderne.

On peut distinguer deux espèces de tourbes qui correspondent à des états de décomposition différents : 1° la *tourbe compacte*, qui est brune, et dans laquelle on distingue quelques débris de végétaux ; 2° la *tourbe herbacée*, qui est spongieuse et formée de débris de végétaux très faciles à reconnaître.

La tourbe s'exploite au printemps ; on en forme des briquettes qu'on laisse dessécher à l'air pendant l'été : elle éprouve alors un retrait de 3/5 à 4/5. Le poids du mètre cube de tourbe est en général compris entre 250 et 400 kilogrammes.

La tourbe se rapproche beaucoup du terreau par sa composition chimique ; les alcalis étendus peuvent en extraire une quantité considérable d'acide ulmique.

Voici la composition d'une tourbe de Vulcaire, près d'Abbeville, qui était dans un état de décomposition avancée.

Cette tourbe avait été desséchée à 100° avant l'analyse :

Hydrogène.	5,63
Carbone	57,03
Oxygène.	29,67
Azote	2,09
Cendres	5,58
	100,00

(M. Regnault.)

En comparant cette analyse à celle du ligneux, on voit que la proportion de carbone est plus considérable dans la tourbe que dans le ligneux, et que l'hydrogène se trouve en excès sur l'oxygène.

Le pouvoir calorifique d'une tourbe de bonne qualité est compris entre 3000 et 3500.

La composition des cendres de la tourbe varie avec la nature des terrains qui avoisinent les gîtes tourbeux.

Le charbon que l'on fait avec la tourbe est en général très friable et très léger : il est peu employé.

M. Reece a fait sur la tourbe des expériences qui permettent d'espérer que cette matière, répandue avec tant de profusion dans un grand nombre de pays, donnera lieu à une nouvelle industrie très importante. Il a reconnu que la tourbe donne, par la distillation, des goudrons dont on peut extraire des carbures d'hydrogène liquides propres à l'éclairage, de la paraffine, de l'esprit de bois, et une quantité d'ammoniaque représentant en sulfate d'ammoniaque 3 pour 100 du poids de la tourbe elle-même.

M. Peigné Delacourt en France, et M. Reece en Irlande, vont exploiter sur une grande échelle cette nouvelle industrie, qui fournira à l'agriculture et aux fabriques d'alun, de grandes quantités de sels ammoniacaux.

COMBUSTIBLES FOSSILES.

LIGNITE, HOUILLE ET ANTHRACITE.

On divise ordinairement les combustibles fossiles en trois grandes classes : lignite, houille et anthracite. L'anthracite et la houille se trouvent dans les terrains de transition et dans les terrains secondaires. Les lignites appartiennent aux terrains tertiaires. Les combustibles fossiles proviennent évidemment de l'altération des substances végétales. On trouve, en effet, dans les lignites qui se rapprochent le plus de l'époque actuelle, des parties qui présentent des traces d'organisation végétale, et qui lient les lignites aux bois fossiles et aux tourbes. On trouve également dans

les lignites des parties qui présentent une grande analogie avec les houilles : par la seule inspection, on peut constater dans les combustibles fossiles un passage graduel des substances ligneuses aux anthracites, qui sont formées presque exclusivement de carbone. Nous donnerons ici, sous la forme de tableau, le résumé d'un travail de M. Regnault sur les combustibles fossiles, dans lequel se trouvent indiqués par l'analyse les changements que la substance ligneuse a éprouvés dans sa composition en se transformant successivement en lignite, en houille et en anthracite.

DÉSIGNATION des COMBUSTIBLES.	LIEUX d'où ILS PROVIENNENT.	NATURE du COKE.	DENSITÉS.	COMPOSITION. CARBONE.	HYDROG.	OXYGÈNE et AZOTE.	CENDRES.	COKE laissé par la calcination.	POUVOIR calorifique d'après la loi de Welter.
Anthracite	Pays de Galles	Pulvérulent	1,348	92,56	3,33	2,53	1,58	89,5	7300
Anthracite	Lamure	Pulvérulent	1,362	89,77	1,67	3,99	4,57	90,0	6800
Houilles grasses et dures	Alais	Boursouflé	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	77,7	7370
Houilles grasses maréchales	Rive-de-Gier (Grand-Croix)	Très boursouflé	1,298	87,45	5,14	5,63	1,78	68,5	7270
Houilles grasses à longue flamme	Lancashire (cannel coal)	Boursouflé	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	7050
Houilles grasses à longue flamme	Commentry	Boursouflé	1,319	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	6730
Houilles sèches à longue flamme	Blanzy	Fritté	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	57,0	6230
Lignite parfait (terrain tertiaire)	Dax	Pulvérulent	1,272	70,49	5,59	18,93	4,99	49,1	5790
Lignite imparfait	Grèce	Pulvérulent	1,185	61,20	5,00	24,78	9,02	38,9	4830
Bois fossile	Usnach	Pulvérulent	1,167	56,04	5,70	36,07	2,19	»	4320
Lignite passant au bitume	Ellbogen	Boursouflé	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	27,4	6580
Asphalte	Cuba	Boursouflé	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	9,0	7500

On peut tirer la conséquence suivante de ce tableau : La proportion de charbon laissée par un combustible fossile est d'autant plus grande que ce combustible renferme moins d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Le pouvoir calorifique des anthracites et des houilles est au moins égal à celui du charbon. A mesure qu'on se rapproche des combustibles de l'époque actuelle, le pouvoir calorifique diminue rapidement. Les bitumes seuls font exception à cette règle.

A mesure que la décomposition de la substance organique avance, la proportion d'oxygène et d'hydrogène diminue graduellement, tandis que la quantité de charbon augmente.

Propriétés des houilles. — Les houilles sont formées par un mélange de différents corps insolubles dans tous les dissolvants et que l'on n'a pu, par conséquent, séparer les uns des autres. La *propriété collante* des houilles, c'est-à-dire la facilité qu'elles ont de se ramollir et de se coller au feu, dépend en général du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène. Une houille est d'autant plus collante, qu'elle contient un plus grand excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène. Quand la proportion d'hydrogène devient très considérable, comme dans les bitumes, il ne reste plus sensiblement de coke ; presque tout le charbon passe alors à l'état de carbures d'hydrogène qui sont volatils.

Les *houilles grasses* et *dures* servent surtout à la fabrication du coke, qui est peu boursouflé, dense et doué d'une forte cohésion : il est d'un bon emploi pour la fusion des minerais de fer.

Les *houilles grasses maréchales*, ou les *houilles grasses à longues flammes*, conviennent surtout pour les forges ou pour le chauffage des fours à réverbère. Elles sont surtout employées dans la fabrication du gaz de l'éclairage, parce qu'elles donnent une grande quantité de produits gazeux. Le coke qu'elles fournissent est boursouflé et ne convient pas en général aux applications métallurgiques.

Les *houilles maigres*, ou les *houilles sèches à longues flammes*, donnent un coke qui a peu de consistance. Elles sont employées pour chauffer les chaudières à vapeur, et sont appliquées aux usages qui n'exigent pas une haute température. Elles conviennent peu aux opérations métallurgiques.

La pyrite martiale se rencontre fréquemment dans les houilles et nuit beaucoup à leur qualité. En effet, le soufre qu'elles contiennent altère rapidement le fond des chaudières, et modifie les propriétés des métaux avec lesquels le combustible se trouve en contact.

Les houilles donnent, par leur distillation, de l'eau, des gaz combustibles, de l'ammoniaque, des huiles empyreumatiques et des goudrons contenant un carbure d'hydrogène solide, qui a reçu le nom de *naphtaline*. Nous examinerons les propriétés de ce corps en traitant des carbures d'hydrogène.

PROCÉDÉS DE CONSERVATION DU BOIS.

La conservation du bois est une des questions les plus importantes de la chimie appliquée à l'industrie. Le bois contient une substance azotée qui, agissant comme un ferment, détermine sa décomposition.

Plusieurs causes concourent, du reste, à la destruction du bois ; nous citerons principalement l'influence alternative de l'air et de l'humidité, les piqûres des insectes, et certaines plantes de la famille des cryptogames qui croissent à la surface du bois et pénètrent souvent dans son intérieur. La matière azotée contenue dans le tissu ligneux sert à la fois de nourriture aux insectes et d'engrais aux champignons qui croissent sur le bois.

On sait depuis longtemps que les bois qui contiennent un principe résineux, tels que l'ébénier et le gaïac, ont toujours une grande durée ; on a donc d'abord pensé à couvrir le bois de substances résineuses qui les préservent du contact de l'air et de l'humidité ; on a reconnu ensuite que les essences, la créosote, l'acide pyroligneux, le sulfate ou l'acétate de fer, le bichlorure de mercure, l'acide arsénieux, le sulfate de cuivre, peuvent être employés utilement pour conserver les bois.

Dans ces dernières années, MM. Bréant et Mohl, et surtout M. Boucherie, se sont attachés à faire pénétrer les préservatifs dans les conduits capillaires du ligneux.

M. Bréant proposa le premier d'introduire des huiles dans l'intérieur des bois, au moyen d'une forte pression : c'est ainsi que des planches, imprégnées d'*huile de lin siccative*, employées comme tablier d'un pont sur la Seine, ont résisté pendant dix années, tandis que des planches du même bois non préparé se sont complétement détériorées en un très petit nombre d'années. Les moyens de pression employés par M. Bréant étaient assez énergiques pour faire pénétrer l'alliage fusible de d'Arcet jusque dans les parties centrales des morceaux de bois les plus épais.

Toutefois le procédé de M. Bréant apporte dans le prix du bois une telle augmentation, que jusqu'à présent il n'a pas été appliqué industriellement.

M. Mohl a proposé d'introduire dans les tissus du bois de la vapeur qui, en se refroidissant, laisse un vide et détermine ainsi l'aspiration des liquides destinés à la préservation.

M. Boucherie s'est servi d'abord, pour la conservation des bois, de différentes dissolutions salines qu'il introduisait dans les vaisseaux séveux au moyen de la force d'ascension qui déterminait la séve à parcourir les tissus ligneux depuis la racine des arbres jusqu'à leur sommité garnie de feuilles. (Pl. XLIV.)

On plonge l'arbre coupé dans une cuve contenant le liquide à absorber ; pour que l'absorption ait lieu, il n'est pas nécessaire que l'arbre soit debout ; l'expérience réussit avec un arbre couché, pourvu qu'il soit en contact avec le liquide, et même en pratiquant à la base de l'arbre tenant encore par ses racines, un trait de scie circulaire et en l'entourant d'une espèce de bassin qui contient le liquide : celui-ci ne tarde pas à être complétement absorbé et à pénétrer tous les tissus.

On peut, pour cette opération, supprimer toutes les branches et les feuilles latérales de l'arbre, pourvu qu'on réserve à son sommet une touffe de feuilles qui détermine l'ascension.

Les liquides employés varient avec les résultats qu'on veut obtenir. S'il s'agit de préserver les bois de la carie sèche ou humide, d'augmenter leur dureté et d'assurer leur conservation, M. Boucherie propose d'employer le pyrolignite de fer ou le sulfate de cuivre ; les chlorures terreux sont employés surtout pour conserver aux bois leur souplesse.

L'introduction des substances salines dans l'intérieur des bois présente le grand avantage de les préserver du *voilage*, des retraits et les rend en quelque sorte incombustibles.

Le déplacement de la séve par les dissolutions salines est très prompt. Ainsi un peuplier de 40 centimètres à sa base a absorbé en six jours 3 hectolitres de pyrolignite de fer ; un platane de 30 centimètres a absorbé 2 hectolitres de chlorure de calcium en sept jours. En 1843, il a été constaté dans la forêt de Compiègne, par des agents forestiers, que d'un hêtre cubant 294 mètres, il a été déplacé, en vingt-quatre heures, 3060 litres de séve pure, qui ont été remplacés par 3210 litres de pyrolignite. Cette expérience intéressante permet d'établir le rapport qui existe entre la partie solide du bois et les fluides qui circulent dans les canaux séveux.

M. Boucherie a pensé que l'ébénisterie pourrait aussi profiter de ses procédés, en introduisant dans les pores du bois des substances pouvant donner naissance à des matières colorantes par leur décomposition mutuelle. C'est ainsi qu'avec un sel de fer et de la matière tannante, du cyanoferrure de potassium, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse, on produit dans le bois des veinages noirs, gris, bleus, jaunes, bruns, verts et d'autres teintes qu'on peut varier à l'infini. L'expérience a déjà prononcé sur la valeur des procédés de M. Boucherie appliqués à la conservation des bois. Ainsi des traverses de bois destinées à la construction des chemins de fer ont été enfoncées dans la terre, après avoir été préparées par la méthode de M. Boucherie : après plusieurs années, on les a retrouvées dans un état de parfaite conservation, tandis que des traverses du même bois, non préparées et placées dans les mêmes circonstances, étaient entièrement décomposées.

Plusieurs chimistes ont proposé d'introduire dans le bois des matières

colorantes ou conservatrices par un procédé très simple, qui consiste à couper le tronc d'un arbre à sa base et à la naissance des branches, à mettre l'une des extrémités en communication, à l'aide de tissus imperméables, avec un réservoir contenant le liquide à absorber ; à l'autre extrémité, est adapté un appareil dans lequel on fait un vide partiel en dilatant l'air au moyen d'une petite quantité d'alcool que l'on enflamme dans un cylindre. Le liquide traverse l'arbre dans le sens seulement de sa longueur, et en chassant devant lui la séve. Les matières conservatrices peuvent également être introduites dans le bois par voie de déplacement. Cette dernière méthode, en raison de sa simplicité, a été généralement adoptée.

ACIDES NOIRS DÉRIVÉS DU LIGNEUX ET DU SUCRE.

Action de la potasse sur le ligneux.

M. Braconnot reconnut, le premier, qu'en traitant le ligneux par la potasse, il se formait un acide noir comparable à l'humus, auquel il donna le nom d'*acide ulmique*. M. Chevreul constata, de son côté, que, sous l'influence de l'alcali, l'oxygène de l'air est absorbé rapidement. Certains arbres, et principalement les ormes, laissent écouler un liquide brun qui, d'après les observations de Vauquelin et de Klaproth, serait un ulmate de potasse et d'ammoniaque. L'action de la potasse sur le ligneux a été examinée récemment par M. Péligot. Il résulte des observations de ce chimiste que lorsqu'on chauffe à 300° environ un mélange de ligneux et de potasse, il se dégage de l'eau, de l'hydrogène, des produits huileux, de l'esprit de bois ; il se forme, en outre, du carbonate, de l'oxalate, du formiate et de l'ulmate de potasse.

L'acide ulmique ainsi obtenu peut être jaune, lorsque la température à laquelle la réaction s'est opérée n'est pas trop élevée ; il est noir lorsqu'on a chauffé le mélange sans précaution. Le dernier terme de la décomposition du ligneux par la potasse serait le charbon ; et même si la température était suffisamment élevée, l'hydrate de potasse, agissant comme oxydant, déterminerait la combustion du charbon : il se dégagerait alors de l'hydrogène.

M. Péligot a donné à l'acide jaune le nom d'*acide lignhumique*. Il a pour composition :

Carbone.	66,3
Hydrogène.	6,2
Oxygène.	25,5
	100,00

L'acide noir, qui a reçu le nom d'*acide lignulmique*, a pour composition :

Carbone.	72,3
Hydrogène.	6,1
Oxygène.	21,6
	100,0

Cet acide forme avec les bases des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule : $MO,C^{24}H^{14}O^{6}$.

L'acide lignulmique est brun, presque noir ; il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Il est soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels colorés en brun foncé qui sont incristallisables. Les autres lignulmates sont insolubles et peuvent être obtenus par double décomposition.

Action des acides sur le sucre.

M. Malaguti a obtenu un acide noir cristallisé, en chauffant au bain-marie, pendant plusieurs heures, une dissolution de sucre contenant une petite quantité d'acide azotique.

M. Mulder a publié récemment sur les acides noirs un travail complet dont nous allons faire connaître les principaux résultats :

Quand on fait chauffer à 80° environ une liqueur formée de 22 parties de sucre, 40 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, il se forme bientôt un dépôt brun que M. Mulder considère comme un *ulmate d'ulmine*. Ce corps, traité par de la potasse, donne de l'ulmate de potasse et laisse un dépôt d'ulmine qui a pour composition : $C^{40}H^{16}O^{14}$. L'ulmate de potasse, traité par de l'acide chlorhydrique, donne un précipité brun floconneux d'acide ulmique qui, desséché à 195°, a pour composition : $C^{40}H^{14}O^{12}$.

Lorsqu'on chauffe le mélange d'eau, de sucre et d'acide sulfurique dans le vide, au lieu d'opérer sous la pression atmosphérique, il se forme un composé nouveau auquel M. Mulder donne le nom d'*humate d'humine*. En faisant agir sur ce corps de la potasse étendue, il isole une substance neutre, l'humine, qui a pour formule : $C^{40}H^{15}O^{16}$. L'humine dérive évidemment de l'ulmine, par oxydation : 1 équivalent d'hydrogène de l'ulmine a été enlevé et se trouve remplacé dans l'humine par 1 équivalent d'oxygène.

L'acide humique anhydre a pour formule : $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Sous l'influence d'un excès d'acide, les corps précédents se changent en un composé noir, insoluble dans les alcalis, qui a pour formule : $C^{34}H^{13}O^{9}$.

Les composés dont nous venons de parler, traités par un courant de chlore en présence de l'eau, donnent naissance à un acide chloré qui est

représenté par la formule $C^{32}H^{12}ClO^{16},HO$, que M. Mulder a nommé *chlorohumique.*

L'humate d'ammoniaque, traité par le chlore, donne un composé plus chloré qui est représenté par la formule : $C^{32}H^{14}Cl^{2}O^{18}$.

ACIDES NOIRS CONTENUS DANS LES TOURBES, LE TERREAU, LA TERRE VÉGÉTALE, LA SUIE, LE TABAC, etc.

D'après M. Mulder, les acides noirs qui existent dans la tourbe, dans la mousse pourrie, dans les terres arables, sont identiques avec les acides humiques et ulmiques, qui se trouvent dans ce cas combinés avec des quantités variables d'ammoniaque.

M. Mulder a retiré du terreau deux acides particuliers, les acides *crénique* et *apocrénique*, découverts par Berzelius dans les eaux de Porla, en Suède, et dans les dépôts ocreux que fournissent les eaux ferrugineuses.

Le tabac qui a éprouvé une fermentation de dix-huit mois, comme le tabac à priser, contient une quantité considérable d'un acide noir qui n'a pas encore été suffisamment étudié, mais qui se rapproche beaucoup par ses propriétés des acides humique et ulmique.

On voit donc, en résumé, que les corps noirs résultent de la décomposition des corps neutres sous l'influence des acides, des alcalis, ou par l'action de l'air ou de la chaleur. Ces corps peuvent être neutres ou acides; ils contiennent souvent l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions qui constituent l'eau. Ceux qui s'unissent aux bases doivent être considérés comme des acides très faibles qui forment toujours avec les bases alcalines des sels colorés et incristallisables ; ces acides, par leurs propriétés générales, présentent une certaine analogie avec les résines.

FABRICATION DU PAPIER.

C'est avec des débris de tissus végétaux réduits en chiffons et hors d'état d'être employés à aucun autre usage, qu'on fabrique le papier ; après avoir été blanchis, les chiffons doivent être réduits à un état de division qui détruit en grande partie les filaments de la cellulose qui les constituait.

Les chiffons sont l'objet d'une industrie bien connue : ceux qui l'exercent leur font subir un premier *triage*, qu'on complète en fabrique par un classement en trois catégories : *chiffons blancs*, *demi-blancs* et *noirs.* Les chiffons sont encore classés suivant leur origine, en *chiffons de chanvre et de lin*, et en *chiffons de coton.*

Pendant longtemps, on exposait les chiffons en tas dans des greniers, et on les arrosait de temps en temps. On élevait leur température et l'on

déterminait dans leur masse une espèce de fermentation (*pourrissage*) qui durait trois semaines : on agissait ainsi sur les fibres des tissus, sur la cellulose, sur les autres substances dont se composent le ligneux, et l'on disposait le chiffon à cette division qui est nécessaire pour sa transformation en pâte à papier ; mais cette fermentation, lorsqu'on ne la modérait pas à temps, avait l'inconvénient d'altérer la pâte et d'ôter du nerf au papier. Maintenant on ne fait plus pourrir les chiffons.

Après le triage, on soumet les chiffons à un lavage dans un cylindre garni d'une toile métallique plongeant dans l'eau et agissant à la manière du débourbeur sur les pommes de terre et les betteraves. On fait subir ensuite aux chiffons un *lessivage* dans de grands cuviers ; on les imprègne d'une dissolution contenant 6 à 8 kilogrammes de soude pour 500 kilogrammes de chiffons blancs, et 8 à 10 kilogrammes de soude pour le même poids de chiffons noirs. Lorsque les chiffons sont bien pénétrés par la lessive, on dirige à la surface de celle-ci un jet de vapeur qui la force à monter par un tuyau central sur le sommet du cuvier, d'où elle se répand sur la masse en l'arrosant uniformément. Les chiffons soumis pendant cinq ou six heures à ce lessivage sont débarrassés ainsi de tout ce qu'ils pouvaient contenir de soluble dans l'eau et les alcalis. On procède ensuite à l'*effilochage*, qui a pour but d'amener le chiffon à un grand état de division. On obtient ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agit sur les chiffons immergés dans l'eau, qui les réduit en pâte, et qui achève de leur enlever les impuretés qu'ils pouvaient encore retenir.

La préparation de la pâte à papier s'opérait autrefois et s'opère même encore dans de petites fabriques au moyen de pilons de bois, armés de têtes de fer, agissant dans des auges contenant les chiffons délayés dans l'eau ; on appelle ces appareils *moulins à papier*. Ils sont mus par le vent ou par l'eau.

L'*effilochage* est considéré avec juste raison comme l'opération la plus importante de la fabrication du papier : elle a pour but d'amener les chiffons à un grand état de division ; elle doit cependant leur conserver une partie de leurs filaments qui, quoique réduits à leur plus simple expression, doivent encore pouvoir s'entrecroiser et former comme une espèce de tissu. On obtient ce résultat en ménageant l'action du cylindre, afin, comme le dit avec raison M. Dumas, à qui nous empruntons tous ces détails, qu'il agisse comme des doigts qui arrachent, et non comme des ciseaux qui coupent.

Cette précaution est surtout nécessaire pour les chiffons de coton, qui sont disposés à se réduire en poussière par l'action mal dirigée du cylindre et qui subissent alors un très grand déchet. La pâte ainsi obtenue doit encore subir une opération, le *blanchiment*, qui a pour but de lui donner un dernier blanc qu'elle n'a pu recevoir des lavages et du

lessivage : elle est soumise à l'action du chlorure de chaux ou du chlore gazeux, lorsqu'on agit sur de la pâte provenant de chiffons de couleur. Cette opération a lieu, soit dans des caisses de bois, soit dans des bassins de maçonnerie dans lesquels se meut un agitateur qui, renouvelant sans cesse les surfaces, rend le blanchiment plus facile. Des immersions de chlorure de chaux de deux ou trois heures suffisent lorsqu'on opère sur une pâte déjà blanche ; mais ordinairement on augmente l'action du chlorure en isolant le chlore qu'il contient au moyen d'un acide, et en proportionnant la quantité de chlore à la blancheur qu'on veut obtenir.

Lorsqu'on emploie le chlore gazeux pour le blanchiment des chiffons gris ou colorés, on se sert de caisses rectangulaires de bois, communiquant à un appareil d'où se dégage le chlore qui est amené à la surface, et qui ne tarde pas à se répartir dans toute la pâte qui est humectée et divisée en petites portions afin que le chlore pénètre facilement.

La pâte de papier ne doit pas être soumise à l'influence d'un trop grand excès de chlore, car elle s'altérerait en produisant un *ligneux chloré*, qui donnerait un papier cassant, sans nerf, qui même, à la longue, finirait par déterminer la décoloration de l'encre et détruirait l'impression.

La pâte de papier, blanchie au chlore, doit être lavée avec un grand soin pour enlever les dernières portions de chlore, ce corps ne tarderait pas en effet à se convertir en acide chlorhydrique qui agirait lentement sur le papier et le colorerait en brun. Aussi doit-on rejeter tout papier qui conserve la moindre odeur de chlore ou qui manifeste une réaction acide.

Pour enlever le chlore, on lave la pâte de papier avec du sulfite de soude. Le chlore passe à l'état de chlorure de sodium et le sulfite est transformé en sulfate, qui sont tous deux sans action sur la fibre végétale.

On repasse ensuite la pâte dans les *piles* pour opérer une séparation des fibres végétales suffisante pour former une pâte qui puisse être étendue en couche mince uniforme.

La pâte contient alors par 1000 litres environ 32 kilogrammes de matière sèche. Ainsi préparée, elle peut être convertie en *feuilles* par les procédés que nous allons décrire. Cependant le papier qui en résulterait, propre à beaucoup d'usages, à l'impression surtout, ne pourrait servir à l'écriture sans avoir subi l'opération du collage, qui a pour but d'ôter au papier sa porosité et de faire en sorte que l'encre reste à sa surface.

Le collage s'opère sur le papier confectionné ou sur la pâte : dans le premier cas, on plonge les feuilles une fois faites dans une dissolution de colle et d'alun, et on les met à sécher ; l'autre mode de collage

s'applique au papier mécanique, alors la colle est introduite dans la pâte même.

Papier à la forme. — Pour convertir le papier en feuilles, on délaye la pâte dans une quantité suffisante d'eau tiède. Cette première opération se fait dans une cuve de bois. Un ouvrier, qu'on appelle *ouvreur* ou *puiseur*, tenant en main un cadre de bois carré, soigneusement assemblé aux angles, maintenu par de petites traverses de bois appelées *pontuseaux* et garni d'une toile métallique, plonge cet appareil, nommé *vergeure* ou *forme*, dans la cuve : en le retirant, il lui imprime avec adresse un mouvement dans tous les sens, de manière à étaler uniformément la pâte sur toute la surface de la vergeure et à faire écouler l'eau. Le cadre est alors appliqué sur un morceau d'étoffe, où il abandonne la feuille de papier ; un morceau de drap la recouvre ; on y dépose une nouvelle feuille, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la pâte soit épuisée. Le tout est porté à la presse, qui donne aux feuilles assez de cohésion pour qu'elles puissent quitter l'étoffe sans se désagréger. Pour coller ces feuilles, on les plonge dans une dissolution de gélatine et d'alun : l'alun a pour but de déterminer la précipitation de la substance azotée. Les feuilles sont de nouveau soumises à une pression, puis portées dans un séchoir où elles doivent sécher lentement pour éviter le *godage*.

Par ce mode de collage, la feuille n'est collée qu'à sa surface, comme on peut le démontrer en mettant à nu avec un grattoir la partie intérieure de la feuille qui a conservé toute sa porosité.

Ce procédé, quoique déjà très ancien, est encore suivi dans beaucoup de fabriques : il donne un papier nerveux, solide, propre à la confection des registres ; on en fait surtout usage pour le timbre, pour les actes durables, pour les dessins et les lavis. La qualité de ce papier paraît surtout dépendre des matières premières employées à sa confection, qui sont le lin et le chanvre, sans aucune trace de coton.

Papier à la mécanique. — La pâte du papier mécanique contient ordinairement 10, 15, 20 et quelquefois même jusqu'à 50 pour 100 de coton. Ce papier est beau, lisse, blanc, mais il n'a pas la consistance ni la durée du papier à la forme ; il est employé pour l'impression et la lithographie.

On opère le collage du papier à la mécanique dans la cuve appelée *raffineuse*, qui contient la pâte préalablement délayée.

Pour préparer la colle, on fait bouillir 150 kilogrammes de résine dans 180 litres d'eau ; on ajoute une dissolution de 20 kilogrammes de carbonate de soude dissous dans 50 litres d'eau, et l'on porte la liqueur à l'ébullition ; on ajoute de nouveau 20 kilogrammes de cristaux de carbonate de soude dissous dans 45 litres d'eau, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la saponification de la résine soit complète.

Dans une dissolution de 90 kilogrammes de ce savon de résine bien

claire et exempte d'impuretés, on ajoute 60 kilogrammes de fécule délayée dans de l'eau tiède ; puis on fait arriver de la vapeur pour convertir cette fécule en empois. Pour 40 kilogrammes de pâte, on emploie de 20 à 24 litres de cette colle et 2kil.,50 d'alun dissous dans une quantité suffisante d'eau à laquelle on ajoute, dans quelques usines, une certaine quantité de carbonate de soude. La pâte ainsi collée est azurée avec du bleu de Prusse ou avec du bleu d'outremer. Il ne reste plus qu'à la soumettre à l'action de la machine (pl. XLIII). Dans cet appareil ingénieux, la pâte, durcie et épurée, arrive sur une toile métallique qui a un mouvement de va-et-vient, et se trouve comprimée lentement par des rouleaux de nature différente. La pâte, qui a déjà pris une certaine consistance, quitte bientôt la toile métallique pour arriver sur un tissu de laine où elle est desséchée en passant sur des cylindres chauffés.

Deux pressions qui agissent en sens opposé, empêchent la pâte à papier de se goder en se desséchant.

La machine à papier reçoit à une de ses extrémités de la pâte à papier, et donne à l'autre extrémité une feuille de papier d'une fabrication parfaite.

C'est par ce procédé mécanique qu'on prépare les différentes espèces de papier à lettres, à écolier, pour tenture, pour impression, pour affiches et pour emballage.

Les chiffons qui contiennent de la laine sont employés pour fabriquer les papiers d'emballage les plus communs.

Le *papier à calquer* se prépare avec du chanvre ou du lin en filasse qu'on ne soumet pas en général au blanchiment : on le dessèche en le comprimant entre deux papiers gris, si la matière première a été passée au chlorure de chaux.

Depuis les indications données, il y a quarante-cinq ans, par Armand Séguin, la paille est employée dans la confection des papiers communs.

Le papier ne devrait laisser, quand on l'incinère, qu'une faible proportion de cendres ; mais il s'est introduit dans la fabrication du papier une fraude qu'on ne saurait trop blâmer, qui consiste à mettre dans la pâte des substances minérales telles que le sulfate de chaux, le sulfate de plomb, la craie, le sulfate de baryte, le kaolin, etc. Toutes ces substances rendent le papier cassant.

350,000 kilogrammes de chiffons peuvent produire 250,000 kilogrammes de papier tant collé que non collé, c'est-à-dire environ 40,000 rames assorties.

La France emploie 72,000,000 de kilogrammes de chiffons par an, et fabrique 50,000,000 de kilogrammes de papier, tant de machine que de cuve, ce qui équivaut approximativement à une valeur de 18,000,000 de francs, et pour les papiers, à 45,000,000 de francs.

Pour préparer le carton, on se sert de vieux papiers que l'on fait pourrir, afin de le débarrasser des matières étrangères; on broie ensuite la pâte à l'aide de meules verticales tournant dans une auge. La pâte ainsi préparée est mise en feuilles à l'aide d'une forme composée d'une toile métallique tendue dans un châssis.

Le *carton-pierre*, employé depuis quelques années dans certains *moulages*, est formé avec de la pâte à papier, une dissolution de gélatine, du ciment, de l'argile et de la craie.

PYROXYLINE.

PYROXYLE, POUDRE-COTON, FULMI-COTON.

L'amidon mis en contact avec plusieurs fois son poids d'acide azotique très concentré se dissout rapidement ; l'eau précipite de cette dissolution une matière blanche, pulvérulente, insipide, à laquelle M. Braconnot a donné le nom de *xyloïdine.*

Si l'on abandonne à elle-même la solution nitrique d'amidon, elle cesse bientôt d'être troublée par l'eau ; la xyloïdine qu'elle contient se transforme en un acide particulier, très soluble, déliquescent, qui ne contient pas d'azote, et au bout de quelques semaines de contact avec l'acide azotique, cet acide déliquescent disparaît lui-même et se trouve remplacé par de l'acide oxalique qui se dépose sous la forme de beaux prismes incolores. L'eau mère qui les surnage contient une quantité considérable d'acide hypo-azotique (Pelouze). Ainsi l'amidon, sous l'influence d'un excès d'acide azotique concentré, se change successivement, à la température ordinaire, en xyloïdine, en un acide déliquescent et en acide oxalique. La xyloïdine est azotée; on peut la considérer comme de l'amidon qui a échangé une certaine quantité d'eau contre les éléments de l'acide azotique : c'est, en quelque sorte, un azotate d'amidon; aussi est-elle très combustible.

Selon M. Braconnot, la cellulose, traitée à chaud par l'acide azotique concentré, s'y dissout et donne une liqueur de laquelle l'eau précipite une matière identique avec la xyloïdine. Cette matière n'a pas été analysée. Si au lieu de dissoudre la cellulose (coton, chanvre, lin, papier, etc.) dans l'acide azotique monohydraté, on l'immerge pendant quelques minutes dans cet acide, et si on la retire ensuite pour la laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé la forme même de la cellulose, et qui est d'une excessive combustibilité (Pelouze, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1838). Cette matière, qui n'a été examinée d'une manière bien suivie que dans ces derniers temps, et dont l'analyse élémentaire restait à faire, avait été confondue avec la xyloïdine de M. Braconnot.

Vers la fin de 1846, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon ; mais il n'indiqua ni sa nature ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *poudre-coton.*

Plusieurs chimistes, et particulièrement M. Otto, à Brunswick, cru-

rent voir dans la découverte de M. Schœnbein l'application d'une matière déjà connue ; il annoncèrent que le produit de l'imprégnation des matières ligneuses (coton, papier, etc.) par l'acide azotique monohydraté brûlait dans les armes comme une véritable poudre, et ils émirent en conséquence l'opinion que le coton-poudre de M. Schœnbein n'était autre chose que cette matière même. On examina avec plus de soin cette substance inflammable, et l'on reconnut qu'elle différait par ses propriétés et par sa composition de la xyloïdine, et qu'elle constituait une substance particulière pour laquelle on proposa le nom de *pyroxyle* ou *pyroxyline.*

Quelques mois après, M. Schœnbein rendit publique la préparation de la poudre-coton. Son procédé consiste à plonger pendant quelques instants le coton cardé dans un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique. Il fournit un produit en tout point identique avec la pyroxyline. L'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique monohydraté, très utile, nécessaire même au point de vue économique et industriel, n'apporte pas de modification dans les propriétés, dans la composition et le rendement de la pyroxyline.

Quelques mois avant que M. Schœnbein ait fait connaître la modification qu'il apportait au mode de préparation de la cellulose azotique, modification consistant dans l'emploi du coton cardé au lieu du coton tissé, et dans l'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique, M. Knopp, et après lui plusieurs autres chimistes, avaient déjà proposé l'usage d'un pareil mélange.

Propriétés.

Le coton et les matières ligneuses proprement dites ne changent pour ainsi dire ni de forme ni d'aspect, lorsqu'on les transforme en pyroxyline. Cependant le coton rendu inflammable est un peu moins doux au toucher et ses fibres se brisent plus facilement.

La pyroxyline est complétement insoluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud. L'alcool concentré et l'éther ne la dissolvent pas, mais elle paraît légèrement soluble dans un mélange de ces deux liquides. L'acétate de méthylène et l'éther acétique la dissolvent entièrement (M. Richier). L'acétone dissout également la pyroxyline. Lorsqu'on laisse une petite quantité d'éther acétique tomber sur le coton-poudre, il perd sa forme, s'amollit et se change entièrement en une masse gélatineuse, transparente et incolore, qui se réduit ensuite en poudre, lorsqu'on l'agite au contact de l'air, pendant l'évaporation de l'éther acétique. Une quantité beaucoup plus considérable de cet éther dissout, sans la dédoubler, comme on l'avait d'abord pensé, la pyroxyline. Mais il paraît résulter des expériences de MM. Payen, Lassaigne, Florès Domonte et Ménard, que l'éther sulfurique alcoolisé modifie la pyroxyline, ou tout au moins en extrait deux

matières particulières inflammables, dont l'une seulement est soluble dans l'éther mêlé à l'alcool aqueux.

La dissolution de la pyroxyline dans l'éther alcoolisé laisse, par l'évaporation, à la surface des corps sur lesquels on la verse, une matière transparente et insoluble dans l'eau, que l'on a nommée *collodion*.

Le collodion a été, dans ces derniers temps, l'objet d'applications heureuses : on s'en est servi dans la chirurgie pour remplacer le taffetas gommé. La préparation du pyroxyle destiné à former le collodion chirurgical diffère de celle du pyroxyle balistique. On plonge pendant deux heures environ le coton dans un mélange intime de 2 parties d'azotate de potasse et de 3 parties d'acide sulfurique concentré, et après l'avoir lavé à grande eau, on le fait sécher. Le pyroxyle ainsi produit est traité par de l'éther contenant 6 à 8 centièmes d'alcool, qui en dissout une partie. La liqueur décantée peut être employée immédiatement. En s'évaporant, elle abandonne sur la peau une couche mince et imperméable dont l'adhérence est beaucoup plus forte que celle du taffetas d'Angleterre.

C'est surtout par son application à la photographie que le collodion a acquis une grande importance. On a reconnu, en effet, qu'une dissolution de collodion, chargée d'iodure d'argent, étendue sur une plaque de verre poli, y dépose un vernis opalin extrêmement sensible à l'action de la lumière, et sur lequel on peut obtenir des images d'une finesse remarquable.

Nous avons donné dans la troisième partie de cet ouvrage, au chapitre photographie, les méthodes les plus généralement employées pour obtenir un collodion vivement impressionnable.

La pyroxyline, soumise à l'action de la chaleur, détone à une température peu élevée. L'inflammation se manifeste en général vers 140° et 150°. Mais lorsqu'on maintient pendant un certain temps la pyroxyline à 100°, et même entre 60° et 80°, elle s'altère peu à peu, dégage une odeur nitrique, devient très friable; et il arrive un moment où elle détone brusquement, à une température inférieure à 100°.

La pyroxyline que l'on enflamme sur un tissu, sur un morceau de papier blanc, ou sur une assiette de porcelaine, n'y laisse aucune trace de résidu lorsqu'elle est bien pure, et les produits de sa combinaison n'ont pas en général d'odeur bien sensible : cependant elle répand quelquefois des vapeurs rutilantes et des gaz légèrement prussiques. On reconnaît facilement les vapeurs nitreuses en brûlant quelques milligrammes de coton-poudre dans un tube fermé par un bout. En regardant le tube dans le sens de sa longueur, l'atmosphère paraît rouge orangé, et d'ailleurs les gaz de la combustion sentent l'acide hypo-azotique.

Les produits nitreux et prussiques ne paraissent pas se produire en quantités appréciables, lorsque la pyroxyline brûle à la manière ordi-

naire d'une poudre dans les armes, ou qu'on l'enflamme dans les trous de mines. La détonation, à peu près aussi forte que celle de la poudre, n'est pas accompagnée de fumée.

Dans les expériences faites par MM. Combes et Flandin sur le coton-poudre employé au lieu de poudre de mine, la combustion de plusieurs kilogrammes de pyroxyline n'avait laissé apercevoir ni gaz nitreux, ni odeur prussique. Les produits ordinaires et les plus abondants de l'inflammation de la pyroxyline sont : l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Lorsqu'au lieu de brûler la pyroxyline avec un corps enflammé, ou en élevant sa température, on la réduit par la torsion en fils qu'on place sur un corps bon conducteur, comme un métal, et qu'on la touche avec un charbon, elle brûle lentement et presque sans flamme, en répandant une odeur fortement nitreuse. Exposée à l'air, la poudre-coton n'en attire que très peu l'humidité ; son poids augmente à peine de 2 à 3 centièmes dans l'espace de plusieurs mois, et ses propriétés balistiques ne sont pas sensiblement modifiées. Le coton ordinaire, placé dans les mêmes conditions, est beaucoup plus hygrométrique. Un séjour dans l'eau, prolongé pendant deux ans, n'a pas altéré la pyroxyline. Cette matière peut donc être immergée pendant longtemps sans aucun inconvénient, et il est vraisemblable qu'elle se comporterait avec l'eau de mer comme avec l'eau ordinaire.

La pyroxyline n'est attaquée par l'acide azotique concentré qu'avec une extrême lenteur, à la température ordinaire ; à chaud, elle s'y dissout en subissant une altération et en laissant dégager des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très inflammable, qui n'a pas été analysée. Ce précipité pourrait bien être identique avec celui que forme l'acide sulfurique dans la dissolution nitrique de l'amidon ; mais cette question réclame un nouvel examen, et rien ne prouve jusqu'à présent que les matières plus ou moins fulminantes, obtenues par dissolution et précipitation, soient identiques avec la pyroxyline, c'est-à-dire avec la substance qui prend naissance lorsque la cellulose se combine avec l'acide azotique par une simple imprégnation et sans changement de forme.

Le coton-poudre se dissout à une température inférieure à 100° dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,7, et fournit une liqueur incolore, tandis que la cellulose lui communique une teinte brune. Cette réaction permet de s'assurer si la pyroxyline est pure, ou si elle est encore mêlée à du coton non imprégné. (M. Vankercknoff.)

Le fulmi-coton pur absorbe le fluorure de bore sans subir la moindre altération, mais s'il renferme la plus petite quantité de coton ordinaire, il noircit et détone aussitôt.

Si l'on fait agir du protochlorure de fer sur de la poudre-coton, on régénère le coton ordinaire. (M. Béchamp.)

La poudre-coton récemment préparée est soluble dans une dissolution de potasse caustique. La liqueur, saturée par de l'acide acétique, dégage du bi-oxyde d'azote, et précipite abondamment par l'acétate neutre de plomb. Le précipité ainsi obtenu étant séparé par filtration, la liqueur donne un nouveau précipité par le sous-acétate de plomb. Ce dernier précipité, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, abandonne un acide qui présente tous les caractères de l'acide tartrique. (M. Vankercknoff.)

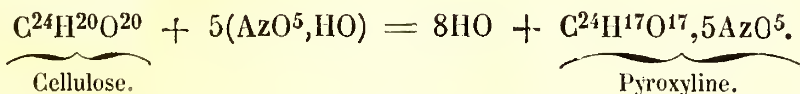
Malgré sa grande combustibilité, la pyroxyline peut être analysée par l'oxyde de cuivre, comme les autres matières organiques ; mais comme il est impossible d'empêcher qu'elle ne produise, en brûlant lentement, une grande quantité de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, il faut avoir le soin de faire passer les produits de la décomposition sur une longue colonne de cuivre maintenue au rouge.

La pyroxyline est composée de :

Carbone	25,40
Hydrogène	2,99
Azote	12,34
Oxygène	59,27
	100,00

Cette composition correspond à la formule : $C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5}$.

La transformation de la cellulose en pyroxyline peut être expliquée par l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Cellulose.}} + 5(AzO^{5},HO) = 8HO + \underbrace{C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5}.}_{\text{Pyroxyline.}}$$

5 équivalents d'acide azotique monohydraté, en réagissant sur un double équivalent de cellulose, donneraient naissance à 8 équivalents d'eau et à 1 équivalent de pyroxyline : de ces 8 équivalents d'eau, 3 proviendraient de la matière organique et 5 de l'acide azotique monohydraté.

La formation de l'eau dans la préparation de la pyroxyline n'est pas douteuse, car le mélange d'acide azotique et sulfurique s'affaiblit bientôt au point de ne plus pouvoir servir à préparer une nouvelle quantité de matière inflammable ; d'un autre côté, il ne se dégage aucun gaz et il ne paraît rester aucune matière organique dans le bain acide. L'eau et la pyroxyline sont donc les seuls produits de l'action de l'acide azotique pur ou mêlé d'acide sulfurique sur la cellulose.

Quant à la constitution de la pyroxyline, elle est inconnue, et si nous

l'avons représentée par de la cellulose qui a perdu de l'eau et gagné de l'acide azotique, c'est uniquement parce que cette interprétation nous paraît la plus simple. Il est évident qu'on pourrait également, entre autres hypothèses, la considérer comme contenant de l'acide hypoazotique AzO^4.

MM. Flandin et Combes ont fait sur l'usage du pyroxyle, dans le tirage des mines, de nombreuses expériences qui ont établi de la manière la plus nette que cette poudre produit des effets beaucoup plus grands que ceux de la poudre ordinaire, et que l'avantage du pyroxyle sur la poudre augmente en raison de la dureté et de la résistance des roches. Cependant, dans quelques circonstances, l'oxyde de carbone qui s'échappait à travers les fissures pouvait donner naissance à des accidents et nécessiter une interruption de travail, car ce gaz est vénéneux et d'ailleurs inflammable. Le prix de revient du pyroxyle, qui est de 4 à 5 francs le kilo, rendait douteux les avantages qu'on pouvait en retirer dans les exploitations industrielles.

En 1848, M. Combes imagina de rendre la combustion du pyroxyle complète au moyen de divers sels oxydants. Les nouvelles expériences sur l'emploi, pour le tirage des mines, d'un mélange de 10 pour 100 de pyroxyle et de 8 à 9 pour 100 de nitre, ont un très haut degré d'intérêt. Lorsqu'on communique le feu à ce mélange, le pyroxyle qu'il renferme se réduit complétement en vapeur aqueuse, en acide carbonique et en azote, tandis que le pyroxyle seul donne une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé qu'en fournissant ainsi à la poudre-coton tout l'oxygène qui lui manque pour transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau, on en fait une matière dont le tirage, dans les roches dures et cassantes, est sept fois au moins plus grand qu'un poids égal de poudre de mine, et cinq à six fois plus considérable que celui de la poudre de guerre. Dès aujourd'hui, le pyroxyle peut donc remplacer économiquement la poudre de mine. Il serait difficile de dire si la poudre-coton pourra être un jour employée utilement dans les armes à feu et dans l'art de la guerre ; il est bien certain qu'elle brûle avec trop de vivacité et qu'elle constitue une véritable *poudre brisante*, mais il est probable qu'on parviendra à modérer et à régler cette combustibilité, comme on l'a fait pour la poudre elle-même qui fait éclater les armes quand elle n'est pas assez dense ou que son grain est trop fin ou trop poreux.

Tous les tissus, le papier plus ou moins épais, la pâte à papier, la sciure de bois et plusieurs autres matières organiques formées de cellulose donnent des pyroxylines inflammables. Le degré de compression du coton-poudre cardé influe sur la rapidité de son inflammation et sur ses effets balistiques. On a reconnu qu'on peut l'amener par la pression à n'occuper que le volume d'un poids équivalent de poudre.

En brûlant dans les armes, la pyroxyline ne les mouille pas, comme on l'avait pensé d'abord : la haute température produite par sa combustion entraîne hors des armes la grande quantité de vapeur d'eau qui se forme dans la détonation.

La fabrication et l'emploi de la nouvelle poudre présentent sans aucun doute des inconvénients, mais l'époque à laquelle M. Schœnbein a eu l'heureuse idée de l'appliquer dans les armes date à peine de deux ans, et déjà plusieurs de ces inconvénients ont disparu.

Préparation.

Cette préparation est toujours très facile, et donne constamment une matière très inflammable lorsqu'on emploie des acides bien concentrés. L'acide azotique peut être obtenu en distillant dans une cornue de verre, munie de son récipient, un mélange de 1 kilogramme d'azotate de potasse sec ou de 800 grammes d'azotate de soude, et de 830 grammes d'acide sulfurique concentré, et en arrêtant l'opération lorsqu'il est passé dans le récipient 400 à 500 grammes d'acide azotique. On peut encore distiller l'acide azotique du commerce sur le double de son poids d'acide sulfurique et ne recueillir que le tiers environ de l'acide employé. Dans tous les cas, l'acide n'est propre à la préparation de la pyroxyline que lorsqu'il a été amené à une densité de 1,500 à 1,515.

Quant à l'acide sulfurique celui du commerce est en général d'une concentration convenable. Il doit marquer 66° à l'aréomètre de Baumé.

Le mélange qui paraît le mieux se prêter à la préparation d'une bonne poudre est celui qui a été fait avec 3 volumes d'acide azotique et 5 volumes d'acide sulfurique. Le mélange de 1 volume du premier et de 2 volumes du second de ces acides donne une poudre dont les effets balistiques ne diffèrent pas d'une manière sensible de celle qu'on prépare avec les proportions ci-dessus indiquées ou avec des volumes égaux des deux acides, mais elle est moins blanche et se désagrége plus facilement; son déchet est, par conséquent, plus considérable. Elle attire d'ailleurs un peu plus l'humidité.

L'emploi de l'acide sulfurique dans la fabrication de la pyroxyline présente plusieurs avantages : il permet d'employer un acide azotique un peu moins concentré, soit en enlevant l'excès d'eau que contient cet acide, soit en s'emparant de celle qui se produit dans la réaction; il absorbe les vapeurs nitreuses que l'acide azotique concentré contient ordinairement, et, de plus, comme sa valeur vénale est moindre que celle de l'acide azotique, il diminue beaucoup les pertes qui résultent des lavages de la pyroxyline.

Pour préparer le coton-poudre, on fait un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés; on laisse ce mélange se refroidir et l'on

y plonge le coton cardé, tel qu'on le trouve dans le commerce, ou mieux après l'avoir desséché dans une étuve. Pour éviter une élévation de température et la combustion qui en pourrait être la suite, on ne plonge que peu de coton à la fois dans le bain, et l'on fait en sorte que le poids de l'acide soit toujours très considérable relativement à celui de la matière organique. Après quinze ou vingt minutes de contact avec l'acide, on retire le coton, on le comprime afin de perdre le moins possible de liquide, et on le lave à grande eau, jusqu'à ce qu'il n'ait plus ni odeur, ni saveur, ni action sur le papier bleu de tournesol. L'eau de lavage peut être froide, tiède ou bouillante.

Le coton inflammable, comprimé dans un linge ou dans la main, divisé entre les doigts ou cardé, se dessèche avec facilité à la température ordinaire. Toutefois on peut hâter la dessiccation en le soumettant à l'action d'un courant d'air à 30° ou 40°, ou en l'abandonnant dans un vase à côté d'une matière avide d'humidité, comme la chaux.

Le papier, les tissus inflammables, se produisent exactement de la même manière que le coton-poudre, et il est inutile d'ajouter que ces matières convenablement préparées donnent toutes un produit identique.

100 parties de cellulose pure donnent, en moyenne, 175 parties de pyroxyline. La plupart des échantillons des cotons de bonne qualité du commerce, après avoir été convenablement desséchés, en donnent une proportion à peu près semblable. Cependant quelquefois le rendement ne dépasse pas 170 à 172. Le papier suédois, dit *papier de Berzelius*, qui n'est autre chose que de la cellulose presque chimiquement pure, donne 175 pour 100 de pyroxyline.

On peut obtenir la poudre-coton en immergeant la cellulose dans un mélange d'azotate de potasse ou de soude et d'acide sulfurique légèrement chauffé; mais ce procédé donne des résultats peu satisfaisants.

SUR LA FORCE BALISTIQUE DU PYROXYLE COMPARÉE A CELLE DES DIVERSES POUDRES.

Dans l'état actuel des choses et sans rien préjuger des perfectionnements que l'avenir pourra apporter dans la préparation, la conservation et l'emploi du pyroxyle, on peut dire que cette matière combustible constitue une force nouvelle, incontestable.

Les premières expériences faites en France sur la force balistique du pyroxyle sont dues principalement à M. le capitaine Suzanne et à M. de Mézières, élève commissaire des poudres et salpêtres; elles ont établi que 5 grammes de poudre-coton produisent dans les armes le même effet sur une balle de fusil que 13 à 14 grammes de poudre à mousquet ordinaire. Ces expériences ont été variées et étendues par MM. Piobert,

Morin et plusieurs autres membres d'une commission nommée par le gouvernement, pour étudier le pyroxyle comparativement avec la poudre ordinaire.

TIR AU FUSIL-PENDULE.

Une première série d'expériences a eu pour objet de chercher quel est le degré de compression le plus favorable à la grandeur et à la régularité des effets balistiques du pyroxyle dans les petites armes, et par suite quelle est la hauteur à donner aux charges.

Le tir a eu lieu à la charge de 3 grammes de pyroxyle avec une balle enveloppée de papier. La hauteur de la charge, balle non comprise, a varié depuis 115 millimètres qu'on obtient lorsque le pyroxyle n'est comprimé que par le seul poids de la baguette d'épreuve, jusqu'à 25 millimètres, qui est le minimum de hauteur que l'on ait pu obtenir en comprimant à la main et en laissant ensuite tomber la baguette d'une hauteur de 20 centimètres. On a introduit la charge dans le canon par parties, afin d'éviter les pelotons et les solutions de continuité.

Chaque chiffre porté au tableau ci-dessous est la moyenne des *cotages* de six coups de fusil :

HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.
mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.
115	412,078	95	417,195	75	441,409	55	434,606	35	422,370
105	427,717	85	425,393	65	453,577	45	435,779	25	413,870

Ainsi, la hauteur la plus favorable était comprise entre 75 et 45 millimètres. Le tir avait aussi été plus régulier entre ces limites qu'au-dessus et au-dessous. On a adopté la hauteur de 60 millimètres, c'est-à-dire 20 millimètres par preuve, pour les expériences subséquentes. Plus tard, on compta la hauteur de 45 millimètres, qui donne aux charges de pyroxyle sensiblement le même volume qu'aux charges de poudre de même puissance.

La deuxième série d'expériences a eu pour objet de comparer les effets balistiques du pyroxyle avec :

1° La poudre à canon du Bouchet ;

2° La poudre à mousquet du Bouchet ;

3° La poudre fine d'Esquerdes ;

4° La poudre extra-fine d'Esquerdes (la plus forte connue).

Le tir a eu lieu dans un canon de fusil modèle (1816), et successivement pour chaque échantillon aux charges de 1/2, 1, 2, 3, 4 grammes, jusqu'à

ce que l'on ait obtenu la vitesse initiale de 500 mètres; limite que l'on n'a pas cru devoir franchir par prudence et parce que cela eût été sans intérêt. L'épreuve ne put même pas être poussée jusque-là pour les poudres de charge fine dont le tir était devenu très irrégulier par suite de l'encaissement. Des expériences ultérieures ont prouvé que les fusils de guerre crèvent sous une charge de 7 grammes.

Le tableau suivant donne les vitesses moyennes obtenues par dix coups de fusil tirés pour chaque charge :

	ÉCHANTILLONS.				
	PYROXYLE.	EXTRA-FINE.	FINE.	CANON.	MOUSQUET.
	m.	m.	m.	m.	m.
1/2 gramme.	84,634	66,096	62,053	43,654	47,418
1 gramme.	198,416	122,158	124,165	89,885	95,066
2 grammes	342,232	207,742	199,328	158,251	155,511
3 grammes	439,164	260,983	257,796	220,094	216,906
4 grammes	493,939	340,990	311,502	275,348	276,711
5 grammes	538,530	398,767	359,793	316,770	313,728
6 grammes	»	440,495	406,054	356,303	341,540
7 grammes	»	364,891	443,080	394,229	371,971
8 grammes	»	510,705	»	422,183	408,171
9 grammes	»	»	»	453,364	437,272
10 grammes	»	»	»	471,537	455,358
11 grammes	»	»	»	499,469	470,962
12 grammes	»	»	»	516,678	485,761
13 grammes	»	»	»	»	508,674

L'examen de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans les conditions ordinaires du tir des armes portatives, la puissance du pyroxyle, celle de la poudre de chasse et celle de la poudre de guerre, *pour une même charge en poids*, sont sensiblement entre elles comme les nombres 2, 1/2 et 1.

2° *Pour obtenir un effet déterminé*, les charges en poids de pyroxyle, de poudre de chasse et de poudre de guerre, doivent être entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

TIR AU CANON-PENDULE.

L'expérience a eu lieu avec un canon de 12, de fonte de fer. On a comparé un pyroxyle médiocre fait en partie avec des acides affaiblis, avec la poudre à canon du Bouchet. Le tir a eu lieu successivement aux charges de 100, 200, 300, 400 grammes, en donnant aux charges de pyroxyle 5 centimètres de hauteur pour 100 grammes.[1]

On n'a pu tirer qu'un seul coup pour chaque poids de charge.

Les vitesses obtenues sont indiquées dans le tableau suivant :

ÉCHANTILLONS.	100 gram.	200 gram.	300 gram.	400 gram.	500 gram.	600 gram.	700 gram.	800 gram.	2,000 gram.	OBSERVATIONS.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	
Pyroxyle.	157,70	251,65	315,57	369,25	411,50	446,45	483,35	495,65	0	Même conclusion qu'au tir au fusil.
Poudre. .	0	158,10	195,30	234,50	267,20	306,60	321,70	347,70	497,35	

On a reconnu dans ce tir, comme dans celui du fusil, que la détonation du pyroxyle est aussi forte que celle de la poudre ; mais elle produit moins d'ébranlement et ne donne point de fumée ni de crasse.

Le recul de la pièce est moins considérable avec le pyroxyle qu'avec la poudre, ce qui tient à la différence du poids des charges.

Dans cette première épreuve, on n'avait tiré le pyroxyle que faiblement comprimé. Une charge de 700 grammes, réduite par vingt-huit coups de refouloir à n'occuper dans l'âme qu'une longueur de 224 millimètres, a donné une vitesse de 499^{m},05, ou 16 mètres de plus que la même charge, quand elle avait une longueur de 350 millimètres. Une charge de 667 grammes (le neuvième du poids du boulet), *composée entièrement de pyroxyle préparé dans des acides affaiblis*, c'est-à-dire avec du pyroxyle relativement moins énergique et plus volumineux, a été réduite au volume exact de la gargousse de 12 de siége (221 millimètres de hauteur) contenant 2 kilogrammes de poudre (le tiers du poids du boulet). Cette charge de 667 grammes a donné une vitesse de 477^{m},75, égale à la moyenne de vitesse obtenue avec la poudre de guerre.

Ainsi, au canon comme au fusil, pour obtenir un effet déterminé, il faut trois fois moins de pyroxyle, en poids, que de poudre, et les charges doivent avoir le même volume pour ces deux substances.

TIR AU MORTIER-ÉPROUVETTE.

Expérience comparative entre le pyroxyle et la poudre à canon, de mousqueterie, de chasse extra-fine et de mine du Bouchet.

On a toujours tiré le pyroxyle à chambre pleine, en faisant varier le degré de compression. (Cela devait être défavorable aux petites charges. Il est d'ailleurs évident que les bouches à feu à chambre devraient être modifiées pour le pyroxyle.)

Pour les petites charges de poudre, on a achevé de remplir la chambre avec du papier. Les portées contenues dans le tableau suivant sont des moyennes de deux ou de trois coups :

ÉCHANTILLONS.	10 gram.	20 gram.	30 gram.	40 gram.	46 gram.	92 gram.	CHARGE RÉGLEMENTAIRE pour la réception des poudres.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	
Pyroxyle. . . .	29,25	81,75	146,60	218,50	253,00	0	
Extra-fine . . .	0	26,10	49,75	79,60	95,30	246,50	Poids du globe :
Mousquet. . . .	0	23,65	48,00	74,75	97,30	240,00	
Canon.	0	17,25	39,25	64,50	84,55	236,50	29 kilogr.,37
Mine.	0	0	0	0	45,90	220,40	

D'après ces chiffres, on reconnaît que les grandeurs des portées, pour une même charge en poids de pyroxyle, de poudre à tirer et de poudre de mine, sont à peu près proportionnelles aux nombres 5, 3 et 1, et que, pour obtenir une portée déterminée, les charges de ces trois matières explosives doivent être sensiblement comme les nombres 1, 2 et 2,2.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FABRICATION DU PYROXYLE.

Les faits d'inflammation spontanée constatés jusqu'ici ont eu peut-être pour cause la présence dans le pyroxyle d'une certaine quantité d'acide sulfurique, d'abord inappréciable, mais qui peu à peu a produit une réaction.

Quand on lave le pyroxyle dans une eau alcaline, le changement de couleur indique que l'acide est neutralisé. Le pyroxyle redevient blanc par un rinçage dans une eau légèrement acidulée par l'acide azotique.

On devrait toujours sécher le pyroxyle à l'air froid comme le linge, et pour de grandes quantités avoir recours à un ventilateur. La distribution inégale du calorique dans une masse chauffée peut être dangereuse avec une substance dont le degré de réaction est peu élevé. Sur les séchoirs à vapeur de la poudrerie du Bouchet, il y a des différences de température très considérables. Suivant les points de la table, on a constaté, malgré le ventilateur, des températures de 60° et plus.

Les pyroxyles de coton, de papier, de tissus, sont identiques chimiquement, mais la forme du pyroxyle n'est pas indifférente à l'effet balistique. La poudre grenée et le pulvérin sont identiques quant à la composition, et leurs effets sont loin d'être les mêmes.

Dans une fabrication en grand, et par conséquent un peu grossière, on ne peut pas évaluer le rendement moyen à plus de 168 pour 100. D'après des calculs qui paraissent rigoureux, le prix de revient du pyroxyle serait de 4 francs en manufacture, et dans tous les cas, inférieur à 5 francs le kilogramme. Les frais d'emballage, de transport, d'emmagasinage, et le déchet, seraient moindres que pour la poudre, de sorte qu'on

peut affirmer que, tous frais compris, 1 kilogramme de pyroxyle coûterait le *double* de 1 kilogramme de poudre, et ferait *trois* ou *quatre* fois plus d'effet.

Le dosage le meilleur paraît être celui indiqué par M. Meynier, 3 volumes d'acide azotique pour 5 volumes d'acide sulfurique. Il donne d'excellents produits, et il est plus économique que le mélange à volumes égaux.

La méthode qui consiste à plonger le coton dans un vase profond plein de mélange, a de graves inconvénients, et fait perdre beaucoup d'acide. L'opération doit être faite dans un vase très plat, où le liquide ait au plus 1 centimètre de profondeur. La manipulation devient alors très facile, on n'a plus d'inflammation à redouter. Il n'est pas nécessaire, et il est peut-être nuisible que le coton reste plongé un certain temps dans le bain. Il faut que le coton, après avoir été très rapidement imbibé et légèrement pressé, reste de 10 à 60 minutes, suivant le tissu, dans cet état d'imbibition, sur un égouttoir.

Un lavage alcalin est indispensable dans une fabrication un peu considérable, et il est toujours plus prudent de l'employer ; on n'est jamais sûr d'avoir enlevé tout l'acide sulfurique par un lavage à l'eau, quelque prolongé qu'il soit. La fibre du coton est un cylindre creux très propre à retenir une petite quantité d'acide sulfurique qui agit tôt ou tard. On a conservé depuis deux ans des échantillons de pyroxyle de toute espèce et de tous procédés. La plupart de ceux qui ont été lavés seulement à l'eau ont corrodé leur papier d'enveloppe et ont laissé des traces de désorganisation. Rien de pareil ne s'est manifesté dans ceux qui ont été lavés dans un bain alcalin.

Le pyroxyle est inaltérable dans l'eau, même dans l'eau bouillante. Toutes les manipulations mécaniques qu'on lui a fait subir jusqu'ici n'ont point modifié sensiblement ses propriétés. (On l'a traité comme les chiffons, et l'on a essayé d'en faire du papier à la papeterie d'Écharcon ; on en a fait du carton ; on l'a réduit en une poussière excessivement fine, et on l'a grené : il suffit d'en faire une pâte épaisse et de le froisser quelques instants dans les mains pour le voir se transformer complétement en grains de 1 à 2 millimètres de diamètre : l'addition d'un centième de dextrine donne à ces grains une résistance assez grande.)

Une petite lentille, capable d'enflammer à l'instant un grain de poudre, ne produit aucun effet sur le pyroxyle blanc : il faut une forte lentille pour y mettre le feu. Cette propriété tient à sa couleur, car on enflamme assez facilement le pyroxyle teint par une légère dissolution de carmin ou d'indigo.

Il n'y a peut-être pas de corps qui se charge plus facilement d'électricité que le pyroxyle. Une lanière de papier ou de tissu pyroxylé de

1 centimètre de largeur et de quelques centimètres de longueur, quand elle est bien sèche, se précipite sur les corps qu'on en approche. Si on la frotte légèrement, l'électrisation s'opère avec une énergie extraordinaire ; tous les fils perdus d'une bande de tissu déchiré se hérissent. Dans l'obscurité, le frottement des deux doigts sur une bande étroite fait apparaître une traînée phosphorescente. Une pièce de tissu de 1 mètre carré étant pliée en quatre ou en huit, si, après avoir passé deux ou trois fois la main dessus, on la met en contact avec le plateau d'un électrophore, on retirera de celui-ci de très fortes étincelles. Dans l'obscurité, d'une pièce de tissu ainsi pliée et frottée, on retire avec les doigts une série d'étincelles accompagnées d'un petillement très distinct. Le papier azotique jouit des mêmes propriétés, mais à un degré moins marqué. Le coton en laine est aussi électrique, mais cette propriété est beaucoup moins manifeste.

Dans les circonstances ordinaires, la combustion du pyroxyle est assurément plus vive que celle de la poudre. Cependant le pyroxyle, dans une fusée, brûle beaucoup plus lentement que le pulvérin, s'il est suffisamment comprimé : à chaque degré de compression correspond une vitesse différente. Une fusée chargée de coton-poudre, comprimé de façon à avoir une densité de 0,800 à 0,900, ne brûle qu'au contact du feu.

Parmi beaucoup d'expériences de ce genre, on a fait brûler comparativement deux fusées de carton, de 13 millimètres de diamètre intérieur et de 85 millimètres de longueur. L'une chargée de coton ramené à la densité de 0,600 environ, et la seconde chargée de pulvérin battu au mouton. (C'est la composition la plus lente qu'on puisse obtenir avec de la poudre seule.) La première a mis 52 secondes à brûler, et la deuxième 7 secondes seulement. Cette propriété du pyroxyle, de brûler plus ou moins vite suivant la densité qu'on lui donne, est très remarquable et exigerait seule une étude approfondie, car elle pourrait être féconde en applications (mines, artifices).

M. Suzanne a tiré dans un canon de 12, avec du pyroxyle mal préparé, huit coups à boulet avec 100, 200, 300 et 800 grammes de pyroxyle. Après ces charges énormes, en mettant le nez à la bouche de la pièce immédiatement après le départ du boulet, on n'a senti qu'une très légère odeur animale.

Il en a été de même au tir du mortier, quoique le peu de longueur de cette bouche à feu pût faire craindre que tout le coton ne s'enflammât pas dans l'âme. Il est vrai qu'il y avait au-dessus de la charge un projectile pesant 29 kilogrammes.

La détonation du pyroxyle dans les armes et aux charges de guerre est au moins aussi forte que celle des charges de poudre de même effet balistique. Le coup est beaucoup plus sec et moins ronflant, ce qui s'ex-

plique, sans doute, par la grande différence de densité des produits de la combustion.

MATIÈRES FULMINANTES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE CONCENTRÉ SUR DIVERSES MATIÈRES ORGANIQUES.

On savait depuis longtemps que plusieurs substances organiques soumises à l'action de l'acide azotique produisent des combinaisons quelquefois très combustibles. Les travaux de M. Welter sur l'acide carbazotique, ceux de M. Chevreul sur ce même acide et sur l'acide indigotique, avaient depuis longtemps appelé l'attention sur ces sortes de composés.

La découverte de la pyroxyline et sa nouvelle application au tir des armes à feu ont engagé plusieurs chimistes à rechercher des combinaisons analogues en remplaçant la cellulose par d'autres matières organiques.

MM. Florès Domonte et Ménard ont signalé l'existence des combinaisons de l'acide azotique avec la mannite, les sucres et les gommes. Ils ont surtout examiné la *mannite nitrique* qu'ils ont obtenue en cristaux incolores. Ces cristaux fondent lorsqu'on les chauffe très légèrement, et le liquide qui en résulte détone bientôt avec violence.

M. Sobrero avait trouvé de son côté cette même combinaison. Il a analysé le produit de l'action de l'acide azotique sur le sucre de canne, et a trouvé qu'il peut se représenter par du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ qui aurait perdu 2 équivalents d'eau et gagné 2 équivalents d'acide azotique anhydre.

M. Sobrero a signalé l'existence d'un composé fulminant résultant de l'action de l'acide azotique ou plutôt d'un mélange de cet acide et d'acide sulfurique sur la *glycérine*. On obtient ainsi un liquide détonant, présentant l'aspect de l'huile d'olive, plus dense que l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, d'une saveur douce, piquante et aromatique; la plus faible quantité de ce corps introduite dans la bouche provoque une migraine d'une très longue durée.

AMIDON. $C^{12}H^9O^9,HO$.

C^{12}	900,00	44,44
H^9	112,50	55,56
O^9	900,00	44,44
HO	112,50	55,56
	2025,00	100,00

Lorsqu'on râpe la pomme de terre et qu'on lave la pulpe sur un tamis, l'eau qui passe est laiteuse et laisse déposer une substance blanche qui porte le nom de *fécule*. On donne en général le nom d'*amidon* à la substance amylacée extraite des céréales. Sous le rapport chimique, la fécule et l'amidon sont identiques.

En examinant l'amidon au microscope, Leeuwenhoeck reconnut que ce corps est de forme globuleuse, et que la partie interne des globules d'amidon est différente de la partie externe. Cette observation importante resta en quelque sorte oubliée pendant longtemps. On examina les propriétés chimiques de l'amidon en négligeant les observations microscopiques; or, comme l'amidon est une matière organisée, son étude ne peut être faite convenablement qu'avec le secours du microscope.

De 1825 à 1830, M. Raspail publia sur l'amidon une série d'observations microscopiques très importantes, et reprit les observations de Leeuwenhoeck. Après lui, plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Gay-Lussac, Chevreul, Biot, Dumas, complétèrent l'étude chimique de l'amidon, et depuis les derniers travaux de M. Payen, auquel nous empruntons presque tous les détails que nous allons donner ici sur l'amidon, ce corps est peut-être un des mieux étudiés de la chimie organique.

Notions physiologiques sur l'amidon.

On ne trouve jamais l'amidon dans les tissus qui sont à l'état rudimentaire; ainsi les spongioles des radicelles, les rudiments des bourgeons n'en contiennent pas. On rencontre, au contraire, l'amidon dans l'épiderme des végétaux; il est souvent renfermé dans les cellules sous la forme de grains qui augmentent en volume et en quantité, à mesure qu'on s'approche du centre des végétaux.

Les grains d'amidon se présentent d'abord dans l'organisation végétale sous la forme de granules presque imperceptibles qui portent un conduit particulier qui a reçu le nom de *hile*. C'est par ce conduit que le granule reçoit sa nourriture et augmente de volume. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densité et de cohésion différentes.

Le volume du grain paraît dépendre de celui des cellules qui le renferment et de l'extensibilité des couches extérieures de ce grain. Il est, du reste, très variable, comme le démontre le tableau suivant :

Grosses pommes de terre de Rohan. .	185 millièmes de millimètre.
Variétés de pommes de terre	140
Sagou.	70
Grosses fèves.	75
Lentilles	67
Gros pois.	50
Blé blanc.	50
Haricots	36
Gros maïs	30
Racine de panais.	7,5
Graine de betteraves	4
Graine de *Chenopodium quinoa*. . . .	2

Non-seulement les dimensions varient dans les diverses espèces d'amidons, mais il en est de même de la forme ; et l'inspection microscopique d'un grain d'amidon peut servir souvent à reconnaître le mélange des diverses espèces de fécules. Nous donnons, d'après M. Payen, la forme des principaux grains de fécule (pl. XLVI).

Fécule de pomme de terre. Cette fécule est remarquable par le volume considérable de ses grains, par la forme des portions de sphéroïde et d'ellipsoïde qui les composent. Le hile est toujours apparent, et les grains qui sont vieux sont souvent déchirés et fendus à partir du hile.

Amidon des cotylédons de fève. Ces grains sont faciles à distinguer des autres par les ondulations marquées de leur surface et par l'absence des lignes de développement et du hile.

Amidon des blés. La physionomie d'un grain d'amidon de blé est toute particulière : il est toujours aplati irrégulièrement et lenticulaire.

Fécule des tubercules de batate. Ces grains paraissent tronqués vers le bout opposé au hile. Cette fécule est bonne et estimée.

L'existence du hile est souvent assez difficile à constater ; pour la rendre évidente, M. Payen conseille de soumettre le grain d'amidon à une forte dessiccation qui fait ressortir les différences de cohésion. En effet, les parties de l'amidon qui étaient distendues par l'eau diminuent de volume plus que les autres. Le hile s'ouvre alors et laisse apercevoir dans l'intérieur de l'amidon les couches concentriques qui le contiennent.

Cette observation démontre déjà que la partie interne de l'amidon est consistante, et non liquide, comme on l'avait prétendu à une certaine époque.

Pour apercevoir les couches concentriques de l'amidon, on peut encore,

d'après M. Payen, comprimer le grain d'amidon entre deux lames de verre : le grain s'ouvre en se déchirant et laisse voir son intérieur.

M. Payen est parvenu, pour démontrer d'une manière évidente la structure interne du grain d'amidon, à exfolier complétement la fécule. Pour opérer une dissolution locale de la couche extérieure de l'amidon, il suffit, d'après M. Payen, de plonger dans de l'alcool aqueux de l'amidon préalablement chauffé à 180°; l'alcool s'évapore plus vite que l'eau, et il reste sur chaque grain d'amidon une petite goutte d'eau qui perfore la couche environnante. Si l'on porte l'amidon ainsi perforé dans de l'eau alcoolisée, les couches internes de l'amidon se dilatent sous l'influence de l'eau avec plus de facilité que les couches externes; le grain d'amidon s'ouvre en quelque sorte comme une fleur (pl. XLVI).

Il résulte donc des observations microscopiques qui ont été faites sur l'amidon, que cette substance n'est pas cristallisée, comme on l'avait cru pendant un certain temps, mais qu'elle est véritablement organisée.

Nous venons de dire que l'on peut considérer le grain d'amidon comme formé par la superposition de couches concentriques ; mais ces couches paraissent elles-mêmes être constituées par la réunion de granules excessivement ténus, que M. Biot a observés en éclairant un microscope avec de la lumière polarisée. Ces granules, qui sont au grain d'amidon, comme l'a fort bien dit M. Biot, ce que les cellules d'un fruit sont au fruit entier, peuvent être obtenus par des réactions chimiques.

D'après M. Jacquelain, l'amidon contient toujours une petite quantité d'une substance azotée de nature albumineuse, et laisse par la combustion des traces de cendres. L'amidon retient constamment une certaine quantité d'eau qu'on ne doit pas toutefois considérer comme de l'eau de combinaison.

La fécule égouttée contient environ 45 pour 100 de son poids d'eau.

La fécule séchée à l'air humide en contient 25 pour 100.

Celle qui est conservée dans des magasins secs, 18 pour 100.

Pour distinguer immédiatement une fécule à 35 pour 100 d'eau d'une fécule à 18 pour 100, on les jette sur une plaque métallique chauffée à 100°; celle qui contient 35 pour 100 se soude, l'autre reste pulvérulente.

Composition de l'amidon.

Amidon anhydre (combiné avec l'oxyde de plomb).	= $C^{12}H^9O^9$.
Amidon séché de 100° à 140° (vide sec).	= $C^{12}H^9O^9$,HO.
Amidon séché à 20° (vide sec).	= $C^{12}H^9O^9$,3HO.
Amidon séché à l'air (20°, hygr. 0,6)	= $C^{12}H^9O^9$,5HO.
Amidon séché à l'air saturé d'humidité	= $C^{12}H^9O^9$,11HO.
Amidon égoutté le plus possible	= $C^{12}H^9O^9$,16HO.

Propriétés.

Lorsqu'on chauffe l'amidon à 200°, il éprouve un changement isomérique très remarquable, et se transforme en un corps soluble dans l'eau qui a été nommé *dextrine*.

Si l'on introduit de la fécule humide dans un tube de cuivre fermé, et qu'on porte ce tube à une température de 170°, la fécule se transforme en dextrine sous l'influence simultanée de l'eau et de la pression.

L'eau chaude exerce une action rapide sur l'amidon. Si l'on met 1 partie de fécule dans 15 parties d'eau, et qu'on élève lentement la température du liquide, on voit, dès que la température est arrivée à 55° environ, la consistance du liquide changer, il devient épais et mucilagineux, l'*empois* commence à se former à cette température et augmente surtout de 72° à 100°.

En regardant l'empois au microscope, on voit que les grains de fécule sont tous fendus ; les couches intérieures, en s'hydratant, se sont considérablement développées ; les grains de fécule présentent alors la forme indiquée (pl. XLVI), et ont augmenté de trente fois leur volume.

On peut détruire par le refroidissement l'empois que la chaleur a produit : lorsqu'on soumet, en effet, de l'empois à une température de —10°, les parties internes de l'amidon qui s'étaient développées dans l'eau bouillante, se contractent sous l'influence de l'eau froide, rentrent dans leur enveloppe, l'empois perd sa consistance et la liqueur reprend sa fluidité première.

Lorsqu'on a fait bouillir de l'amidon dans de l'eau, les granules ont atteint un degré extrême de ténuité, et peuvent passer à travers les pores d'un filtre de papier ; mais si l'on remplace le filtre de papier, qui est toujours grossier, par un filtre à pores plus étroits, qu'on prenne pour filtre, comme l'a indiqué M. Payen, les radicelles d'une bulbe de jacinthe, l'amidon est alors complétement retenu et l'eau passe parfaitement pure.

Plusieurs corps jouissent de la propriété de faire prendre l'amidon en empois ; nous citerons particulièrement la soude qui, dans la proportion de 0,02, fait augmenter l'amidon de soixante-quinze fois son volume.

Il résulte de ce qui précède que lorsqu'on placera des grains d'amidon dans des circonstances telles qu'ils ne puissent pas se gonfler librement, ils adhéreront les uns aux autres et formeront un empois gélatineux.

Nous avons dit précédemment que l'amidon peut dans certaines circonstances éprouver un genre de désagrégation tout à fait particulier, et se transformer en granules. Pour obtenir des granules d'amidon, on chauffe de l'amidon pendant deux heures à 150° dans une marmite de Papin, avec de l'eau ; la liqueur laisse déposer, par le refroidissement,

des granules qui ont à peine 2 millièmes de millimètre, et qui ressemblent aux petits grains de fécule. Cette expérience curieuse, que l'on doit à M. Jacquelain, permet de ramener toutes les fécules au même état et de produire des granules qui ont la dimension des plus petits grains de fécule naturelle.

L'alcool, même bouillant, est absolument sans action sur l'amidon et n'en dissout pas la plus faible trace. L'amidon, qui est généralement considéré comme un corps neutre, peut cependant se combiner avec certaines bases, comme la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb; l'analyse de ces composés a permis de déterminer la capacité de saturation de l'amidon. On fait dissoudre dans ce but une partie d'amidon dans 150 parties d'eau bouillante, et l'on précipite cette dissolution par de l'acétate de plomb ammoniacal. Le composé qui se forme ainsi a pour composition : $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$.

L'iode exerce sur l'amidon une action toute caractéristique. Il le colore en bleu foncé. La coloration que l'on obtient dans ce cas varie avec l'agrégation de l'amidon : elle est ordinairement bleue ou violette, et dans quelques cas elle devient rouge, lorsque l'amidon a éprouvé une désagrégation partielle. L'*iodure d'amidon*, lorsqu'on l'expose à la lumière, se détruit; l'iode qu'il contient se transforme en acide iodhydrique. (M. Guibourt.)

Lorsqu'on expose de l'iodure d'amidon, tenu en suspension dans l'eau, à une température de 66°, il devient incolore et reprend sa couleur par le refroidissement. (M. Lassaigne.)

L'iodure d'amidon, parfaitement sec, est contracté par de faibles proportions d'acides ou de sels ; un dix-millième de chlorure de sodium suffit pour produire ce phénomène. L'iodure d'amidon résiste à une température de 200° sans se décomposer, pourvu qu'il ait été préalablement desséché ; dans cette circonstance, l'iode préserve l'amidon de la désagrégation.

Lorsqu'on a desséché de l'amidon, et qu'on le met dans une dissolution d'iode dans l'alcool anhydre, l'iodure bleu ne se forme pas ; une goutte d'eau détermine immédiatement la coloration de l'amidon.

Il a été impossible de déterminer les proportions exactes d'amidon et d'iode qui entrent dans l'iodure d'amidon. Les quantités d'iode combiné paraissent varier avec l'état d'agrégation de l'amidon : tout porte à croire que la combinaison de l'iode avec l'amidon doit être comparée aux combinaisons que les matières colorantes contractent avec les tissus dans la teinture.

Le tannin précipite l'amidon de sa dissolution.

L'amidon sec peut se conserver indéfiniment sans s'altérer ; il n'en est pas de même de l'empois qui, dans les temps chauds, s'altère, s'acidifie, se transforme en dextrine, en eau et en acide lactique. La matière azotée

que contient souvent l'amidon paraît avoir de l'influence sur cette transformation.

D'après M. Braconnot, lorsqu'on traite de l'amidon par de l'acide azotique d'une densité de 1,5, l'amidon se dissout entièrement; la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer une substance qui a été nommée *xyloïdine* ou *azotate d'amidon.*

Tous les acides étendus paraissent agir sur l'amidon; ils le désagrégent d'abord, et le transforment ensuite en dextrine et en sucre. Parmi les acides organiques solubles dans l'eau, on ne cite jusqu'à présent que l'acide acétique qui n'exerce aucune action sur la fécule. Aussi emploie-t-on souvent la fécule dans l'analyse commerciale pour reconnaître la présence d'un acide énergique dans le vinaigre. Lorsque le vinaigre est pur, il n'agit pas sur l'amidon; s'il contient de l'acide sulfurique, même en très petite quantité, il peut, sous l'influence de la chaleur, opérer rapidement la dissolution de l'amidon (M. Payen).

L'acide sulfurique est surtout employé pour modifier l'amidon. Lorsqu'on traite 500 parties de fécule par 1000 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique, et qu'on fait passer dans la liqueur de la vapeur d'eau pour l'échauffer également, l'amidon se dissout rapidement; si l'on sature l'acide par du carbonate de chaux, on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du sucre. L'inspection des formules suivantes rend compte de ces transformations :

Amidon. . . . . = $C^{12}H^9O^9,HO$.
Dextrine . . . . = $C^{12}H^9O^9,HO$.
Glucose, ou sucre d'amidon . . = $C^{12}H^9O^9,2HO$.

On voit donc que la transformation de l'amidon en glucose est due à une véritable hydratation. Il nous reste à parler maintenant d'une modification qu'éprouve l'amidon, lorsqu'on le met en présence d'une substance que l'on a nommée *diastase.*

DIASTASE.

On savait depuis longtemps que l'orge germée, mise en digestion dans l'eau à 70° environ, donne une liqueur gommeuse et dense, qui devient ensuite sucrée; cette liqueur aromatisée avec du houblon et soumise à la fermentation, forme la bière. La théorie de la fermentation de la bière est restée pendant longtemps inconnue; elle a été complétement éclaircie par les observations de M. Dubrunfaut sur la propriété que possède l'infusion de malt de convertir à 60° l'amidon en sucre, et surtout par la découverte importante de la diastase, qui est due à MM. Payen et Persoz. Ces chimistes ont prouvé que dans la germination des semences d'orge, d'avoine, de blé, etc., il se forme près des pousses et des racines une

substance qui a pour propriété caractéristique de désagréger l'amidon et de le transformer d'abord en dextrine, et en second lieu en sucre. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *diastase.*

Propriétés.

La diastase est incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le sous-azotate de plomb ne la précipite pas; lorsqu'on la fait agir à la température de 70° sur l'amidon, elle le désorganise rapidement et le transforme d'abord en dextrine et ensuite en glucose. MM. Persoz et Payen ont reconnu que 1 partie de diastase opère la dissolution de 2000 parties d'amidon.

Dans la fabrication de la bière, lorsque l'orge germée est mise en dissolution dans de l'eau à 70°, la diastase qui s'y trouve transforme l'amidon en glucose; ce sucre éprouvant ensuite la fermentation, donne à la bière son principe alcoolique.

État naturel.

La diastase, extraite d'abord de l'orge germée, s'est rencontrée dans toutes les céréales germées, autour des pousses de la pomme de terre, près des bourgeons de l'*Aylanthus glandulosa;* en un mot, dans toutes les parties de l'organisation végétale où l'amidon doit se dissoudre avant de servir à former de nouveaux tissus.

Extraction.

Pour obtenir la diastase, on traite l'orge germée par de l'eau à 25° ou 30°, qui dissout la diastase, et de plus une matière azotée. On porte la liqueur à 75°, afin de coaguler la matière azotée de nature albumineuse qui se trouve dans l'orge ; on précipite ensuite la diastase par de l'alcool absolu. Pour purifier la diastase, on la fait redissoudre dans l'eau et on la précipite de nouveau par l'alcool.

DEXTRINE. $C^{12}H^9O^9,HO$.

Propriétés.

Ce corps dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux (M. Biot). Cette propriété lui a fait donner le nom de *dextrine.*

La dextrine est solide, incristallisable, soluble dans l'eau, dans l'alcool étendu, et insoluble dans l'alcool anhydre. Elle présente la même composition que l'amidon et la gomme arabique, mais on la distingue facilement de ces deux substances aux caractères suivants :

1° La dextrine n'est pas colorée par l'iode, qui bleuit la matière amylacée.

2° L'acide azotique bouillant transforme la dextrine en acide oxalique, tandis qu'il convertit la gomme en acide mucique.

3° Lorsqu'on ajoute une petite quantité de potasse caustique dans une dissolution de dextrine, et qu'on y verse ensuite goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre, le mélange prend une teinte d'un beau bleu, et dépose, par l'ébullition, du protoxyde rouge de cuivre. La gomme arabique ne présente pas ce caractère. (M. Trommer.)

4° La dextrine n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb.

La baryte et la chaux forment avec la dextrine des composés solubles dans l'eau.

La dextrine ne précipite pas le sulfate de fer, elle trouble la dissolution de chlorure d'étain, et donne, avec l'acétate de plomb ammoniacal, un précipité blanc qui a pour formule : $(PbO)^2,C^{12}H^{10}O^{10}$. (M. Payen.)

Préparation.

On obtient la dextrine par différents procédés :

1° En soumettant l'amidon à une légère torréfaction;

2° En faisant réagir la diastase sur l'amidon, et en ayant soin d'arrêter l'opération avant la production du sucre;

3° En soumettant l'amidon à l'action des acides étendus.

La dextrine se fabrique pour les besoins de l'industrie par trois procédés différents.

Le premier, découvert par M. Payen et employé par M. Heuzé, a pour base la transformation de l'amidon en dextrine, sous l'influence des acides.

D'après ce procédé, pour transformer, par exemple, 1000 kilogrammes de fécule sèche en dextrine, on étend 2 kilogrammes d'acide azotique à 36° de 300 kilogrammes d'eau; on mélange ensuite la fécule avec cette eau acidulée, puis on la porte dans un séchoir à air libre.

Lorsque, par la dessiccation, les pains se brisent spontanément, on achève de les écraser à la pelle, et l'on étend la fécule en couches de 3 ou 4 centimètres, sur des tiroirs de laiton, dans une étuve où l'on maintient la température entre 110° et 120°. En une heure ou une heure et demie, la transformation est opérée.

Le deuxième procédé repose sur la transformation de la fécule en dextrine par la diastase.

On fait chauffer à la température de 75° un mélange d'eau et d'orge germée moulue (*malt*), et l'on y verse de la fécule petit à petit. Lorsque la dissolution de la fécule est opérée, on porte rapidement la température

à 100° pour arrêter l'action de la diastase et empêcher la formation du glucose. On filtre la liqueur et on la concentre dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique ; on pousse l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

La dextrine impure, ou *amidon torréfié*, se prépare encore dans les arts par une troisième méthode, en pulvérisant l'amidon des céréales et le chauffant graduellement jusqu'à 140° ou 160°, dans un four ou dans un cylindre de fer-blanc semblable à ceux qui servent à brûler le café. L'opération est terminée, quand la matière est devenue d'un brun clair et qu'elle répand l'odeur du pain fortement cuit.

Usages.

La dextrine peut remplacer la gomme dans presque toutes ses applications. On l'emploie pour les apprêts des indiennes et autres étoffes de coton, pour l'application des mordants dans les impressions de couleur, le collage de certains papiers, etc. On s'en sert en chirurgie pour faire des bandages qui acquièrent en séchant une grande dureté, et qui peuvent ensuite être facilement enlevés au moyen de l'eau chaude.

Nous donnerons, d'après M. Payen, le compte de fabrication de la dextrine.

Fécule très blanche, 1000 kilogrammes.	300 francs.
Acide azotique, $2^{kil.}$,5	3
Main-d'œuvre.	43
Direction	10
Combustible.	20
Loyer, entretien.	15
Transports	20
Intérêts, frais imprévus, emballage, voyages.	24
	435 fr.
Dextrine, 775 kilogrammes à 70 francs.	542 fr. 50 c.
Bénéfice.	107 fr. 50 c.

INULINE. $C^{12}H^9O^9,HO$.

Propriétés.

Cette substance, découverte par M. Rose, est amorphe, blanche et insipide.

Elle ressemble beaucoup à l'amidon avec lequel elle est isomérique. Toutefois elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, tandis que la matière amylacée exerce la rotation vers la droite. (MM. Mulder, Bouchardat.)

Chauffée à 100°, elle entre en fusion, devient gommeuse et paraît se transformer en dextrine.

L'action de l'eau permet de distinguer facilement l'inuline de l'amidon. L'inuline est en effet à peine soluble dans l'eau froide, se dissout au contraire très facilement dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en petits grains; elle ne forme pas d'empois.

L'iode la colore faiblement en jaune et la rend insoluble dans l'eau froide.

Les acides la transforment d'abord en dextrine, puis en glucose.

La potasse la dissout à froid sans l'altérer; si l'on ajoute un acide dans la liqueur, l'inuline se dépose.

L'acétate de plomb ammoniacal produit dans la dissolution d'inuline un précipité blanc et volumineux.

Le tannin précipite l'inuline de sa dissolution aqueuse.

Les sels de plomb, de cuivre et d'argent, sont réduits en présence de l'ammoniaque, par une dissolution bouillante d'inuline. (M. Crockewit.)

État naturel. — Extraction.

L'inuline, extraite d'abord de la racine de l'*Inula helenium*, a été trouvée depuis dans la racine du dahlia, de la chicorée, de l'aunée et dans le topinambour.

Pour l'obtenir, il suffit de traiter par de l'eau bouillante ces racines préalablement râpées; on filtre à travers un linge, on clarifie la liqueur avec un blanc d'œuf; on l'évapore jusqu'à pellicule, et on laisse refroidir; l'inuline se dépose par le refroidissement. Le topinambour contient 3 pour 100 d'inuline; les racines de dahlia en renferment 12 pour 100.

LICHÉNINE. $C^{12}H^{10}O^{10}$.

On rencontre dans plusieurs espèces de mousses et de lichens une substance ayant la même composition que l'amidon, mais dont les propriétés physiques sont différentes.

Cette substance, que l'on a nommée *lichénine*, est blanche, dure et cassante. Son odeur caractéristique rappelle celle des lichens. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La lichénine se transforme en dextrine sous l'influence prolongée de l'eau bouillante. L'iode la colore en jaune. Les acides étendus et bouillants la changent en glucose. L'acide azotique dilué la convertit à chaud en acide oxalique.

On extrait ordinairement la lichénine du *lichen d'Islande*.

Dans ce but on fait digérer du lichen bien divisé avec une dissolution très étendue de carbonate de soude, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la liqueur ait perdu son amertume. On traite ensuite le lichen

par de l'eau pure et bouillante. La liqueur, filtrée à travers un linge pendant qu'elle est chaude, dépose en se refroidissant la lichénine sous la forme d'une gelée blanche. On lave cette gelée à l'eau froide, puis on la soumet à la dessiccation.

EXTRACTION DE L'AMIDON.

L'amidon est la substance amylacée contenue dans les céréales ; on l'extrait notamment du blé, du seigle, de l'orge, etc.

Les sept espèces de blés les plus employées sont désignées sous les noms suivants :

1° *Triticum muticum*, blé sans barbe ou froment vulgaire : une partie plus ou moins volumineuse de son périsperme est tendre ou blanchâtre, le reste demi-translucide ou corné ;

2° *Triticum turgidum*, blé à grains arrondis, froment gonflé ou poulard, blé tendre ou demi-dur ;

3° *Triticum aristatum*, blé barbu ;

4° *Triticum durum*, blé dur d'Afrique et de Tangarok, à grains plus ou moins pleins, cornés ou translucides ;

5° *Triticum polonicum*, blé dur, dit de Pologne, remarquable par ses grains très allongés, sa demi-transparence, etc. ;

6° *Triticum spelta*, froment épeautre ;

7° *Triticum amyleum*, froment riche en amidon et l'un des plus propres à l'extraction de ce principe immédiat.

Ces blés peuvent se réduire industriellement à trois sortes principales (Payen) :

1° Les *blés durs* ou *cornés*, qui sont les plus compactes, lourds, demi-transparents, fauves, les moins hygroscopiques, et qui donnent moins de son, une farine plus grisâtre contenant plus de matières azotées et grasses.

2° Les *blés demi-durs*, intermédiaires entre les deux autres : ce sont les plus généralement employés ; leur périsperme est assez résistant, il se prête bien aux manipulations qui ont pour but de séparer la folle farine et le son.

3° Les *blés tendres* ou *blés blancs*. Ces derniers sont blancs, opaques, farineux ; ils contiennent moins de matières azotées et grasses, et donnent une abondante farine blanche.

On peut apprécier, avec une exactitude suffisante, la proportion d'amidon contenue dans quelques aliments, en convertissant l'amidon en sucre au moyen de l'acide sulfurique, et dosant la quantité d'acide carbonique que dégage le sucre, sous l'influence de la levûre de bière, en se convertissant en alcool par la fermentation. (M. Krocker.)

Le tableau suivant indique la quantité d'amidon pur contenu dans 100 parties de matière sèche :

	AMIDON.		GLUTEN. ALBUMINE.
	1re EXPÉRIENCE.	2e EXPÉRIENCE.	
Amidon des haricots	99,96	»	»
Farine de froment.	65,21	66,16	19,16
Autre variété	66,93	67,42	13,54
Id.	57,70	57,21	21,97
Froment de Whitington. . . .	53,06	51,84	17,11
Froment de Sandomie.	53,83	52,92	17,18
Farine de seigle.	61,26	60,56	11,94
Autre variété	54,84	54,12	18,71
Id.	57,07	57,77	»
Seigle (*Secale cereale*).	45,39	44,80	17,75
Seigle (*Secale cereale arund.*).	47,71	47,13	15,77
Avoine	37,93	36,90	18,00
Avoine du Kamschatka	39,55	40,17	15,26
Farine d'orge de Darmstadt. .	64,93	64,18	»
Orge	38,62	37,99	17,81
Orge de Jérusalem	42,66	42,03	14,74
Farine de sarrasin.	65,05	»	6,89
Sarrasin.	43,80	44,45	9,96
Farine de maïs	77,74	»	13,66
Maïs.	65,88	66,80	14,68
Millet.	55,51	53,76	13,82
Riz de Giessen.	85,78	86,63	7,40
Haricots.	37,71	37,79	28,54
Pois.	38,81	38,70	28,22
Lentilles.	39,62	40,08	»

L'amidon se trouve mélangé dans ces grains à une substance azotée que l'on nomme *gluten*. Les blés les plus durs sont les plus riches en gluten ; ils contiennent toujours les plus fortes proportions de substances azotées et, en général, plus de matières grasses, de sels inorganiques, de cellulose, et moins d'amidon que les blés tendres. Il existe deux procédés différents pour séparer l'amidon du gluten. Le premier, qui est le plus ancien et le plus employé encore aujourd'hui, consiste à exposer les farines à une longue fermentation : le gluten se détruit alors, devient soluble et laisse l'amidon. Dans le second procédé, la farine est soumise à l'action d'un faible courant d'eau qui entraîne l'amidon et laisse le gluten sous la forme d'un corps visqueux et insoluble. Nous examinerons d'abord la première méthode.

On délaie les grains grossièrement moulus dans des eaux qui ont déjà servi à des opérations précédentes, et que l'on nomme *eaux sures*. Ces eaux contiennent de l'alcool, de l'acétate d'ammoniaque, du phos-

phate de chaux, des acides sulfurique, lactique et de la dextrine, et de plus une matière azotée, en état de décomposition, qui ne tarde pas à déterminer la fermentation du gluten contenu dans la farine. Au bout de quinze à trente jours, la fermentation a déterminé la dissolution du gluten dans les acides des eaux sures, tandis que l'amidon a conservé son insolubilité et se dépose au fond du vase où la fermentation s'est opérée.

On lave à plusieurs reprises le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire et incolore; on le jette sur un tamis qui retient le son et une partie des substances étrangères ; l'eau de lavage, qui est laiteuse, laisse bientôt déposer l'amidon. On trouve souvent à la surface du dépôt d'amidon quelques points colorés qu'on enlève avec une pelle de bois ; enfin l'amidon est placé sur un tamis de soie, puis versé dans des caisses trouées ou dans des paniers garnis de toile. Il y prend la forme de pains : lorsque l'eau est égouttée, on porte ces pains dans un grenier sur une aire épaisse de plâtre. Lorsque les pains ont acquis la consistance convenable, on les partage en quatre morceaux réguliers qu'on expose pendant vingt-quatre ou trente-six heures, si le temps est beau, dans un séchoir à air libre, puis on achève la dessiccation dans une étuve dont on élève successivement la température de 40° à 80°. Si l'on élevait rapidement la température à 80°, les portions d'amidon encore humides pourraient se convertir en empois.

Ce mode de fabrication est le plus suivi ; il présente cependant des inconvénients graves. La décomposition du gluten est accompagnée d'émanations fétides qui se communiquent aux eaux sures et aux eaux de lavage, aussi repousse-t-on avec raison les amidonneries loin de toute habitation ; de plus, le rendement en amidon est toujours de 10 pour 100 au-dessous de ce qu'il devrait être : les grains, au lieu de donner 50 pour 100 d'amidon, n'en fournissent que 40 pour 100. Cette perte est due certainement à la transformation d'une partie de l'amidon en dextrine sous l'influence des substances azotées et de l'acide lactique.

Le procédé suivant permet de retirer de la farine une quantité plus considérable d'amidon.

On fait une pâte contenant 40 à 50 parties d'eau pour 100 de farine. On la pétrit pour la rendre homogène, et on la laisse se reposer pendant près d'une demi-heure en été et près d'une heure en hiver. On la soumet ensuite au lavage mécanique qui se fait dans une espèce de pétrin demi-cylindrique, appelé *amidonnière*, garni latéralement de deux toiles métalliques par lesquelles l'amidon pourra s'échapper. La pâte y est soumise à l'action de filets d'eau formant gerbe, tandis qu'un cylindre cannelé, animé d'un mouvement de va-et-vient, fait rouler la pâte contre les parois. On peut placer dans une amidonnière jusqu'à 38 kilogrammes de

pâte, et il faut quatre à cinq fois son poids d'eau pour la laver. Le gluten qui reste dans l'amidonnière devient tenace lorsque l'amidon a été entraîné complétement. Comme une certaine quantité de gluten est entraînée pendant les lavages, on repasse l'amidon de la cuve par un tamis de soie; on obtient ainsi un très bel amidon que l'on dessèche par le procédé ordinaire.

Toutefois, comme quelques portions de gluten sont entraînées avec l'amidon, on soumet l'amidon brut à une fermentation de vingt-quatre heures, que l'on détermine au moyen de l'écume qu'on recueille au-dessus des vases de lavage, et qui contient probablement une petite quantité de ferment. Cette méthode donne, comme nous l'avons dit, un rendement considérable en amidon, et de plus elle présente l'avantage de laisser entre les mains du fabricant le gluten qui trouvera certainement d'utiles applications. On s'est déjà assuré que le gluten frais, mélangé avec de la fécule et de la pomme de terre cuite, donne un pain de bonne qualité.

Le gluten, mélangé avec de la farine, fournit une très bonne pâte à vermicelle et à macaroni. Mélangé avec du son, il donne un pain qu'on peut cuire au four et qui convient à la nourriture des animaux, surtout lorsqu'on y ajoute un peu de sel. Enfin le gluten peut être employé pour saccharifier les fécules et déterminer promptement la fermentation des mélasses.

On exige dans le commerce que l'amidon de première qualité ait une forme particulière : on l'appelle *amidon en aiguilles*. Ce caractère indique une grande pureté ; il tient à la forme lenticulaire de l'amidon du blé, forme qui donne aux grains, quand ils sont juxtaposés, une certaine adhérence. Le retrait produit par la dessiccation rompt cette adhérence avec uniformité, en sorte que les pains d'amidon, après l'étuvage, sont composés d'aiguilles se prolongeant de la circonférence au centre dans une profondeur de 6 à 8 centimètres.

Par le procédé de *lavage*, dit *procédé Martin*, 100 kilogrammes de farine donnent de 40 à 42 kilogrammes d'amidon de première qualité, et de 18 à 20 d'amidon de deuxième qualité.

Par le procédé de *fermentation*, dit *ancien procédé*, 100 kilogrammes de farine produisent de 28 à 30 kilogrammes d'amidon de première qualité, 12 à 15 d'amidon de deuxième qualité, et l'on perd la totalité du gluten.

EXTRACTION DE LA FÉCULE.

On extrait la fécule de la pomme de terre dite *patraque jaune*, du *schaw d'Écosse*, de la *tardive d'Islande*, de la pomme de terre dite de *Sibérie* et de la *ségonzac*.

La *patraque jaune* est celle qui donne le plus de tubercules pour une égale superficie de terrain, et le plus de fécule pour un poids égal de tubercules. Elle contient 23 pour 100 de fécule.

Le *schaw d'Écosse* estune variété hâtive qui a plus de chance d'échapper à la maladie spéciale.

Les pommes de terre se conservent, comme les betteraves, dans des silos; on les préserve ainsi de la gelée.

La pomme de terre contient, suivant M. Payen, en moyenne 20 pour 100 de fécule.

Ce chimiste a trouvé en moyenne dans les pommes de terre :

Eau		74,00
Fécule		20,00
Épiderme, tissu de cellulose, pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse		1,65
Albumine et matières azotées analogues	1,50	
Malamide	0,12	
Matières grasses	0,10	
Sucre, résine, huile essentielle (solanine?)	1,07	4,30
Citrate de potasse, phosphates de potasse, de chaux, de magnésie; silice, alumine, oxydes de fer et de manganèse	1,01	
		100,00

Avant d'être employés, les tubercules doivent être d'abord débarrassés de la terre qui imprègne leur surface, par un lavage à la main, ou mieux, au moyen d'un cylindre pareil à celui qui sert au lavage des betteraves. Les pommes de terre sont ensuite soumises à l'action d'une râpe qui ne diffère de la râpe à betterave qu'en ce que les dents de la scie sont plus courtes pour déchirer plus facilement les cellules qui recèlent la fécule. La râpe est mue avec une grande vitesse; elle réduit en pulpe 15 hectolitres de tubercules par heure. La pulpe se rend directement sur un tamis où, par le moyen d'un filet d'eau continuel, il s'opère une séparation de la fécule d'avec la pellicule qui enveloppe les tubercules (pl. XLV).

Les tamis dont on fait usage sont, ou des châssis armés d'une toile métallique, animés d'un mouvement qui fait retourner la pulpe pour qu'elle présente toutes ses surfaces à l'eau, ou des cylindres revêtus de toile métallique et contenant dans leur intérieur des palettes qui divisent

la pulpe et des brosses qui agissent sur la toile métallique. Les tamis et les râpes sont mus, soit par une chute d'eau, soit par un manége.

MM. Hück et Stoltz construisent des tamis formés de trois cylindres de diamètres différents appuyés sur un même axe, recevant à l'intérieur une pluie fine et continuelle qui fait également sortir la fécule des cellules ouvertes, et l'entraîne à travers les toiles métalliques. (Payen.)

La fécule, entraînée par l'eau, est reçue dans des cuves où elle se dépose; on brasse le dépôt, on le lave jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore; on agite alors la fécule avec un peu d'eau et on la passe à plusieurs reprises par des tamis assez serrés pour retenir le sable et la terre qui ont échappé au lavage des tubercules.

Après quelque temps de repos, on décante, on enlève la fécule pour la verser dans des paniers légèrement coniques, garnis de toile, où elle achève de s'égoutter. Dans cet état, on la sort des paniers sous forme de pains et on la porte dans un séchoir à air libre, dont l'aire plâtrée absorbe encore une portion d'eau. Au bout de six à douze heures, on divise les *pains* en plusieurs morceaux, huit à douze ordinairement; on les répartit sur des étagères formées de liteaux de bois, où ils sont soumis pendant trois ou quatre jours à l'action d'un fort courant d'air. Au bout de ce temps, on écrase les pains avec un rouleau de bois, et l'on porte la fécule ainsi divisée dans une étuve chauffée au moyen d'un calorifère, qui amène un courant d'air chaud qui achève la dessiccation. Arrivée à cet état, la fécule est soumise à l'action d'un rouleau de fonte qui la divise et la dispose à subir l'action du blutoir. La fécule, au moment où elle doit être portée à l'étuve, contient encore une notable proportion d'eau ; l'étuve doit donc être chauffée avec précaution. Elle est alors à l'état de *fécule sèche*, et ne contient plus que 4 équivalents d'eau ou 18 pour 100.

On ne dessèche ainsi que la fécule qu'on veut conserver, ou qui doit être expédiée au loin ; mais quant à celle qui est consommée par les fabriques de glucose ou par les distilleries voisines des féculeries, u se contente de la dessiccation sur l'aire plâtrée et on la vend sous le nom de *fécule verte*.

En résumé, la série d'opérations relatives à l'extraction de la fécule est la suivante :

Trempe des pommes de terre. — Lavage. — Râpage. — Tamisage de la pulpe. — Dessablage de la fécule. — Épuration. — Tamisage fin. — Premier égouttage. — Deuxième égouttage sur plâtre. — Cassage. — Séchage à l'air. — Séchage à l'étuve. — Ecrasage. — Blutage. — Emmagasinage.

Les résidus de la préparation de la fécule, composés de pellicules et de fragments de fécule qui ont échappé à la râpe, sont employés pour nourrir les animaux lorsqu'ils proviennent de tubercules sains et qu'on

a pu les comprimer et les faire sécher : souvent aussi on les convertit en glucose et en alcool.

La première eau de lavage des pommes de terre râpées est assez colorée ; elle a peu d'odeur ; mais comme elle contient de l'albumine, elle ne tarde pas à se putréfier et à répandre une odeur extrêmement infecte.

La présence de ce corps azoté dans les eaux de lavage des féculeries a donné à MM. Pasquier fils et Dailly l'idée de diriger ces eaux sur des terres arables pour les fertiliser.

Nous terminerons cet article par le compte de l'extraction de la fécule que nous empruntons à l'ouvrage de M. Payen :

Pommes de terre, 200 hectolitres à 1 franc 50 centimes . . .			300 fr.
Emmagasinage et soins dans les silos			15
Main-d'œuvre dans la fabrique			60
Direction			10
Combustible.			20
Chevaux (9, dont 3 attelés et 6 au repos)			27
Loyer, entretien.			25
Transports			10
Intérêts, frais imprévus, emballage.			12
			479
Produit.	Fécule, 2295 kil. à 21 fr. les 100 kil.	481	514
	Pulpe pressée, 4400 kilogrammes à 75 c. . .	33	
	(Ou 10000 kilogrammes égouttée à 18 c.)		
Bénéfice.			35 fr.

On trouve dans le commerce plusieurs variétés de fécule provenant de plantes exotiques. Ces substances se distinguent de la fécule de pomme de terre en ce qu'elles n'ont pas d'odeur sensible, et, par conséquent, n'altèrent en rien la saveur des liquides alimentaires avec lesquels elles sont soumises à la coction.

Parmi ces matières féculentes nous citerons l'*arrow-root*, le *tapioca*, le *sagou* et le *salep*.

L'*arrow-root* se prépare aux Indes et dans les colonies en râpant des rhizomes de *Maranta arundinacea* ou des racines d'*ignames* ou de *batates*. La pulpe ainsi obtenue est lavée sur un tamis ; la fécule, entraînée par l'eau, tombe dans un récipient et se rassemble par le repos au fond du vase. On décante alors la partie claire du liquide, et l'on soumet le dépôt à la dessiccation.

La même fécule, séchée par un procédé particulier, prend le nom de *tapioca :* on projette au travers d'une passoire la fécule encore humide sur une plaque lisse de cuivre ou de fer étamé, qui a été chauffée au delà de 100°. Sous l'influence de cette brusque élévation de tempéra-

même, le tapioca provient de Jatropha Manihot

ture, chacune des petites masses de fécule arrivant sur la plaque métallique se convertit en grumeaux transparents de couleur blanche, et ayant la consistance de l'empois. Ces grumeaux, passés au travers de tamis à mailles plus ou moins serrées, se divisent en granules de différentes grosseurs et sont livrés au commerce sous cette forme.

Le *sagou* se prépare avec la fécule extraite de la moelle du *Cycas circinalis*. On mélange cette fécule avec 50 pour 100 d'eau et on la fait passer, en la pressant légèrement, au travers d'un châssis garni d'une toile métallique. Elle se trouve ainsi moulée en petits cylindres que l'on fait tourner dans un vase afin de leur donner la forme de boules. Ces boules sont placées avec soin sur un tamis et exposées pendant une minute environ au-dessus d'un courant de vapeur d'eau, qui les dessèche en partie. On achève de leur donner de la consistance en les chauffant dans une étuve à courant d'air.

Le sagou ainsi préparé reste blanc lorsque la température de l'étuve ne dépasse pas 100°; il prend une teinte jaune quand la chaleur s'élève jusqu'à 200°.

On obtient aussi du sagou en faisant subir le même traitement à de la fécule de pomme de terre.

Le *salep* se prépare en broyant des tubercules d'orchis épluchés, et en passant la matière ainsi écrasée au travers d'un tamis.

GLUTEN.

Avant de traiter de la panification, nous devons parler d'une substance azotée, le *gluten*, qui existe dans la farine.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un faible courant d'eau la farine de froment, l'eau entraîne l'amidon et laisse, comme nous l'avons dit, une substance filante et élastique qui est le gluten.

On considérait autrefois le gluten comme un principe immédiat pur ; il est bien démontré aujourd'hui que le gluten obtenu par la méthode que nous venons de rappeler est un mélange de plusieurs substances appartenant à la série protéique.

En effet, lorsqu'on fait bouillir le gluten d'abord avec de l'alcool pur, et ensuite avec de l'alcool aqueux, on en dissout une grande partie, et il reste une substance grasse filamenteuse qui présente la plus grande analogie avec la fibrine animale, et qui a été nommée par MM. Dumas et Cahours *fibrine végétale*.

Les liqueurs alcooliques laissent déposer par le refroidissement un corps qui paraît identique avec la caséine. Les liqueurs amenées par la concentration à une consistance sirupeuse sont précipitées par l'eau, et donnent une substance blanche de nature albumineuse, qui a reçu le nom de *glutine*.

Enfin, la glutine entraîne toujours en se précipitant une matière grasse que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

On voit donc que le gluten est un corps très complexe. C'est lui qui donne à la farine ses propriétés élastiques et consistantes, et qui permet à la pâte de devenir poreuse, lorsqu'il se développe dans la masse un corps gazeux qui est ordinairement l'acide carbonique.

PAIN.

Dans la préparation mécanique du pain, il se manifeste une réaction chimique qui nous décide à traiter sommairement de cette fabrication. On donne le nom de *farines* aux produits de la *mouture* de différentes graines, débarrassés par un *tamisage* des parties corticales qu'on appelle *son*. D'après les recherches récentes de MM. Millon et Péligot, le son provenant du blé contient 8 pour 100 de cellulose, et le blé n'en contient à peu près que 1 et 1/2 pour 100.

La *farine de froment* est principalement employée dans la préparation du pain, en raison de la forte proportion de gluten qu'elle contient. Dans les pays où les terres sont pauvres et ne peuvent pas être fumées pour produire du froment, on fait du pain avec la farine d'orge, avec la farine de seigle et même avec un mélange de ces trois céréales, connu sous le nom de *méteil*. Souvent on ajoute à de la belle farine de froment un peu de farine de seigle : on croit que cette addition maintient le pain plus longtemps frais ; dans tous les cas, elle lui communique une saveur qui est assez recherchée.

Nous donnerons ici la composition des principales farines :

	FARINE brute de froment.	FARINE de méteil.	FARINE de blé dur d'Odessa.	FARINE de blé tendre d'Odessa.	FARINE de blé tendre d'Odessa 2e qualité.	FARINE de service dite seconde.	FARINE des boulangers de Paris.	FARINE des hospices. 2e qualité.	FARINE des hospices. 3e qualité.
Eau.	10,000	6,000	12,000	10,000	8,000	12,000	10,000	8,000	12,000
Gluten sec. .	10,960	9,800	14,550	12,000	12,000	7,300	10,200	10,300	9,020
Amidon. . .	71,490	75,500	56,500	62,000	70,840	72,000	72,800	71,200	67,780
Glucose. . .	4,720	4,220	8,480	7,360	4,900	5,420	4,200	4,800	4,800
Dextrine. . .	3,320	3,280	4,900	5,800	4,600	3,300	2,800	3,600	4,600
Son resté sur le tamis après le lavage. . .	0,000	1,200	2,300	1,200	0,000	0,000	0,000	0,000	2,000
	100,490	100,000	98,730	98,360	100,340	100,000	100,000	97,900	100,200

Les farines sont livrées au commerce de la boulangerie avec des qualités différentes, mais dans un état qui permet leur emploi immé-

diat : cependant, dans quelques provinces, le meunier rend la farine contenant encore une certaine proportion de son, ce qui nécessite plusieurs blutages.

Un boulanger expérimenté reconnaît facilement une farine d'une bonne qualité ; elle est d'un blanc mat tirant un peu sur le jaune ; elle ne doit laisser voir à l'œil aucune trace de son, même lorsqu'on la comprime pour unir sa surface ; sa pâte doit être élastique, homogène, susceptible de s'allonger et de s'étendre ; celle qui perd le moins à l'étuve est la plus estimée.

On falsifie la farine de froment avec de la fécule de pomme de terre : pour que cette falsification offre quelque intérêt, il faut introduire au moins 10 pour 100 de fécule dans la farine ; il paraît qu'une farine qui contient 30 pour 100 de fécule rend la panification très difficile. Cependant on peut fabriquer, avec parties égales de farine et de fécule, du pain qui est agréable ; mais alors la farine doit être de première qualité, et la cuisson exige quelques précautions.

L'inspection microscopique peut faire découvrir la présence de la fécule dans une farine ; en effet, les grains de fécule et ceux de blé diffèrent entièrement par leur forme et leur dimension. Le grain d'amidon présente toujours une forme arrondie, et ses dimensions sont de 140 à 180 millièmes de millimètre, tandis que les grains d'amidon provenant du blé sont petits, les plus gros ont à peine 45 millièmes de millimètre ; leur forme est toujours déprimée.

On peut encore reconnaître le mélange de la fécule avec la farine en broyant de la farine privée de gluten dans un mortier d'agate ; on l'étend d'eau et l'on filtre : si la farine contient de la fécule, quelques-uns des grains d'amidon, en raison de leur volume, se trouvent brisés par la trituration : la liqueur s'altère et bleuit alors par l'iode ; la farine pure ne présente pas ce caractère. (Gay-Lussac et Boland.)

La falsification des farines avec la farine de quelques légumineuses, telles que les féveroles et les haricots, se reconnaît à la couleur et à la saveur que ces farines communiquent au pain.

Lorsqu'on a quelques doutes sur la qualité d'une farine, on doit déterminer par le lavage la qualité et la quantité du gluten qu'elle contient. En effet, par l'altération du blé ou des farines, la nature du gluten peut être tout à fait changée sous le rapport de son élasticité, de sa faculté nutritive et de son utilité dans la panification ; quelquefois il a disparu presque totalement, et la petite quantité qui reste est tellement altérée, qu'elle produit de l'ammoniaque, lorsqu'on la traite à froid par la chaux.

M. Donny, unissant l'action des réactifs à l'emploi du microscope, a donné les moyens de déceler les falsifications les plus communes, telles que :

1° La *falsification de la farine de froment avec la fécule de pomme de terre*, en examinant au microscope le mélange arrosé d'une solution contenant 2 pour 100 de potasse (1).

2° La *falsification des farines de céréales par les farines de riz ou de maïs*, en regardant au microscope l'amidon extrait à l'aide d'un filet d'eau.

3° La *falsification de la farine de seigle par la farine de graine de lin*, en traitant le mélange par une solution aqueuse contenant 14 pour 100 de potasse, et l'étudiant au microscope.

4° La *falsification de la farine de froment par la farine de sarrasin*, en agissant comme pour les farines de riz et de maïs.

5° La *falsification des farines de céréales par les farines de légumineuses*, en mettant le mélange en contact avec une solution contenant 10 à 12 pour 100 de potasse, et l'observant au microscope.

M. Lecanu a repris, dans ces derniers temps, cette question : nous ferons connaître les principaux points de son travail.

Lorsqu'on malaxe sous un filet d'eau une pâte de farine contenant de la fécule, le premier dépôt recueilli et remis à plusieurs reprises en suspension dans l'eau dans un vase conique, de manière à séparer en définitive les portions qui se déposent le plus promptement, est exclusivement formé de globules de fécule, alors même que celle-ci n'entrerait que pour 1 ou 2 centièmes dans le mélange. Alors l'examen microscopique suffit souvent pour distinguer sûrement les globules de fécule des globules d'amidon de blé. On peut en outre avoir recours aux caractères suivants :

1° Les globules de fécule mouillés d'une solution contenant 1 partie de potasse caustique pour 100 d'eau laissent apercevoir une petite ouverture, arrondie ou étoilée, qui ne se montre pas sur les globules d'amidon.

2° Les globules de fécule délayés dans 30 fois leur poids d'eau de potasse à 1,75 pour 100, se convertissent en un empois homogène, parfaitement transparent, tandis que ceux d'amidon restent intacts et opaques. Les premiers ont pris un développement énorme, rendu surtout visible en les touchant avec une solution d'eau iodée aiguisée d'acide chlorhydrique, tandis que ceux de l'amidon n'ont changé ni de volume ni de forme. (M. Payen.)

Ainsi on peut retrouver dans une farine quelques centièmes seulement de fécule, les en séparer et les caractériser parfaitement.

Les farines fraudées par les haricots, les pois, les féveroles, les lentilles,

(1) L'amidon de froment broyé avec de l'eau donne un liquide qui, après la filtration, ne se colore pas en bleu, mais bien en jaune ou rouge pâle, par l'action de l'iode ; l'amidon de pomme de terre donne, dans les mêmes circonstances, un liquide qui se colore en bleu.

les vesces, contiennent un tissu cellulaire réticulé qu'on ne retrouve pas dans les céréales. (M. Donny.)

A ce caractère on peut joindre les deux suivants :

Si on lave les farines suspectes, si l'on recueille les eaux de lavage, et si on les concentre jusqu'à consistance de sirop, elles forment, par l'addition d'acide acétique, un dépôt blanc dans lequel on retrouve tous les caractères de la *légumine* de M. Braconnot.

En examinant en outre au microscope le dépôt formé par la matière amylacée, on trouve que ce dépôt ne contient que des globules de légumineuses, bien différents par leur volume et leur forme de ceux des céréales, et sur lesquels apparaît une fente dirigée dans le sens de leur grand axe, ou une étoile dont les branches les divisent dans le sens de leur grand et de leur petit axe ; cette fente se ferme et disparaît par la dessiccation, s'ouvre et reparaît par l'humectation. Ainsi, lorsqu'on retrouvera dans une farine supposée contenir des légumineuses :

1° Des portions bien distinctes du tissu réticulé de M. Donny;

2° De la légumine bien caractérisée ;

3° Des globules de légumineuses avec leurs fentes simples ou doubles,

Il sera possible de conclure avec certitude à la présence de farines de légumineuses dans la farine soumise à l'examen.

Après ces notions préliminaires sur les farines, nous donnerons quelques généralités sur la fabrication du pain.

On commence d'abord par mélanger la farine avec de l'eau. Si la pâte était faite avec de l'eau seulement, elle serait lourde et donnerait un pain difficile à digérer; il faut, pour rendre le pain léger, développer un gaz qui divise la pâte et la rende poreuse et légère : pour arriver à ce résultat, on détermine dans la pâte une véritable fermentation. Le sucre contenu dans la farine, ou celui qui se forme dans la panification, se trouvant en contact avec une substance azotée de la nature des ferments, donne naissance à de l'acide carbonique qui soulève la pâte et la rend poreuse : c'est là le point important de la fabrication du pain. Cette fermentation du sucre serait lente si on ne la provoquait par l'addition d'une certaine quantité de ferment tel que du *levain* ou de la *levûre*.

La levûre de bière est fournie par les brasseries à la boulangerie de Paris, qui en fait un grand usage. Cette levûre a une odeur désagréable dont on la débarrasse par des lavages ou par la pression.

Quant au levain, on le prépare de la manière suivante : Lorsque la pâte est faite, on en prélève une certaine quantité qu'on tient en réserve : elle éprouve la fermentation de la nuit et du jour, se transforme en levain et sert de ferment pour la pâte du lendemain.

On délaie le soir ce levain avec une certaine quantité d'eau et de farine : on l'incorpore avec l'eau à 20° ou 30°, suivant la saison, et avec la farine nécessaire à chaque fournée.

Le *pétrisseur* doit apporter le plus grand soin dans la répartition du levain dans la pâte : le mélange doit être intime pour que la fermentation puisse s'établir uniformément. A cet effet, la pâte pétrie à gauche du pétrin est ensuite transportée à droite pour y être *frasée* et *contre-frasée* ; elle est ensuite divisée en *pâtons* qui sont travaillés de la même manière ; le pétrisseur les étire à plusieurs reprises, et finit par les réunir et les projeter avec force à l'une des extrémités du pétrin.

Après quelques instants de repos, la pâte est reprise par portions, tournée, pesée et introduite dans un paneton garni de toile et préalablement saupoudré de farine. C'est là que s'effectue la réaction du ferment sur la farine : la pâte se gonfle sans s'abaisser, si la farine est de bonne qualité ; l'acide carbonique s'interpose entre les molécules de la pâte, les soulève, les tient éloignées les unes des autres, et donne au pain cette légèreté qu'augmente encore la dilatation des bulles par la cuisson.

Chaque pain est ensuite placé sur une pelle saupoudrée de recoupette, dont la dimension est proportionnelle à la grandeur des pains. On procède alors à l'*enfournement* : les pains abandonnent facilement la pelle au moyen d'un petit mouvement qu'on lui imprime, et on les range de manière qu'ils occupent le moins d'espace possible, sans que cependant ils se touchent. La température d'un four à cuir le pain est évaluée à 300°, et la durée de la cuisson à 27 minutes. Les fours ont ordinairement une forme elliptique ; leur sole est plane, recouverte d'une voûte surbaissée. Leur longueur est en général de 3 mètres, leur largeur est de 2^{m},70, et leur hauteur de 36 à 40 centimètres. Pour rendre la combustion du bois plus facile et plus complète, on pratique vers le fond quatre conduits nommés *ouras*, qui passent au-dessus de la voûte et aboutissent à la cheminée.

En résumé, les principales phases de la fabrication du pain sont l'hydratation, le pétrissage, la fermentation, l'apprêt et la cuisson.

Un sac de farine pesant 159 kilogrammes rend en moyenne 104 pains de 2 kilogrammes, ou 130 kilogrammes de pain pour 100. Ces quantités peuvent varier suivant la qualité de la farine, qui est plus ou moins riche en gluten, et suivant la quantité d'eau hygrométrique qu'elle peut contenir.

Lorsqu'on a employé un excès d'eau dans le pétrissage, la croûte est plus épaisse, d'une digestion difficile, et le rendement en poids plus considérable.

Dans le but d'employer des farines médiocres, de ménager la main-d'œuvre et de faire entrer dans le pain une plus grande quantité d'eau, on introduit quelquefois dans la pâte plusieurs substances étrangères, telles que de l'alun, du sulfate de zinc, du carbonate de magnésie et surtout du sulfate de cuivre. Cette addition de corps étrangers dans la

farine est une fraude des plus coupables, contre laquelle l'administration ne saurait sévir avec trop de rigueur. M. Kuhlmann a fait connaître des procédés qui permettent de constater la quantité la plus faible de sulfate de cuivre dans le pain. D'après ce chimiste, lorsqu'un pain contient du sulfate de cuivre, on démontre la présence de ce sel en versant sur le pain une goutte de cyanoferrure de potassium, qui produit une légère coloration rose. On peut également rechercher la présence du cuivre dans les cendres qui proviennent de l'incinération du pain.

Le carbonate d'ammoniaque est quelquefois employé pour faire lever la pâte et blanchir le pain ; ce sel sert surtout pour la pâtisserie.

La fabrication du pain a subi, depuis quelques années, une importante modification par la substitution de moyens mécaniques aux bras d'homme, pour la confection de la pâte et son pétrissage.

L'usage des fours perfectionnés, tels que le four Rolland, le four Carville, a augmenté aussi les conditions de salubrité déjà introduites dans la boulangerie par les pétrisseurs mécaniques. Les dispositions particulières de ces fours permettent de cuire le pain à l'abri du contact de la fumée et du combustible. La sole tournante du four Rolland facilite le chargement, et donne une régularité parfaite à la cuisson des pains de toute la fournée. Les carneaux à registres du four Carville, au moyen desquels on peut changer la direction de la flamme, ont apporté dans la cuisson des pains une uniformité qui n'avait jamais été obtenue avec les anciens fours.

SUCRES.

Les matières sucrées sont abondantes dans les végétaux ; nous distinguerons principalement :

1° Le sucre que l'on trouve dans la plupart des fruits mûrs et que l'on peut reproduire artificiellement par différents procédés, principalement par l'action des acides étendus sur les matières neutres dont la composition est représentée par du charbon et de l'eau : on a donné à ce sucre le nom de *glucose*.

2° Le sucre cristallisable que l'on rencontre dans la canne à sucre, la betterave, l'érable, la carotte, la citrouille, l'ananas, les châtaignes, les tiges du maïs, et dans presque tous les fruits des tropiques.

3° Le sucre de lait, qui par ses propriétés tient le milieu entre les gommes et les sucres.

4° Le sucre incristallisable.

Le caractère distinctif d'un sucre est d'éprouver la fermentation alcoolique, c'est-à-dire de se transformer, sous l'influence d'un ferment, en alcool et en acide carbonique.

SUCRE DE LAIT. — LACTINE. — LACTOSE. $C^{24}H^{24}O^{24}$.

C^{24}	1800,00	40,00
O^{24}	2400,00	53,33
H^{24}	300,00	6,67
	4500,00	100,00

Propriétés.

Le sucre de lait pur se présente en cristaux prismatiques à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces. Celui qu'on trouve dans le commerce est ordinairement en masses cristallines, compactes et demi-transparentes. Le sucre de lait a une saveur douce et agréable ; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit sa saveur sucrée. Sa densité est de 1,543. Il dévie à droite la lumière polarisée.

Chauffé à 120°, le sucre de lait perd 2 équivalents d'eau sans entrer en fusion ; à 150°, il abandonne 3 nouveaux équivalents d'eau et présente la même composition que dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb. Le sucre de lait anhydre a donc pour formule : $C^{24}H^{19}O^{19}$.

Le sucre de lait se dissout dans 6 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante; il est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool et l'éther; les acides étendus le transforment en glucose, les acides concentrés le colorent et produisent de l'acide ulmique : l'acide azotique le convertit en acide oxalique et en acide mucique. Ce mode de décomposition rapproche le sucre de lait des gommes et empêche de le confondre avec les autres espèces de sucres, qui, dans les mêmes circonstances, ne donnent jamais d'acide mucique.

Le sucre de lait se dissout, sans s'oxyder, dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentré; si l'on verse de l'eau dans la liqueur, il se précipite une substance azotée d'une nature particulière. Ce produit est soluble dans l'alcool bouillant; il cristallise avec facilité, et détone violemment lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°. (M. Vohl.)

Chauffé avec un alcali, à l'abri du contact de l'air, le sucre de lait prend une teinte d'un jaune brun, et donne naissance à de l'acide glucique et à de l'acide mélassique.

Le sucre de lait se combine avec la potasse, la soude, la baryte et la chaux; il s'unit en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb; réduit en poudre, il absorbe le gaz ammoniac et le gaz acide chlorhydrique.

Les sels de cuivre, d'argent et de mercure sont réduits, en présence de la potasse, par une dissolution bouillante de sucre de lait.

La fermentation du sucre de lait constitue un des points les plus curieux de son histoire; elle donne des résultats variables suivant la nature et l'état du ferment. C'est ainsi que lorsqu'on porte un lait frais à la température de 40°, le caséum contenu dans le lait agit dans ce cas comme un ferment alcoolique et transforme le sucre de lait en alcool et en acide carbonique. Il est probable que le sucre de lait contenu dans le lait se transforme en glucose avant de fermenter. Mais si l'on expose le lait pendant un certain temps à l'air et qu'on laisse le caséum s'altérer, ce corps agit alors d'une manière toute différente sur le sucre de lait, il lui fait éprouver une modification isomérique, et le change en acide lactique. (MM. Boutron et Fremy.)

Plusieurs matières animales altérées à l'air peuvent, en présence du sucre de lait, produire la fermentation lactique.

Préparation.

Le sucre de lait se rencontre dans le lait des mammifères et même dans celui des carnivores soumis au régime exclusif de la viande. Pour l'extraire, on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum; on filtre la liqueur, et en l'évaporant convenablement on obtient

des cristaux de sucre de lait. La liqueur est souvent clarifiée avec du charbon animal.

On prépare en Suisse le sucre de lait par l'évaporation du petit-lait après la séparation de la crème et de la matière caséeuse dont on se sert pour la fabrication du fromage de Gruyère.

Usages.

Le sucre de lait s'emploie en médecine. A une époque où le prix du sucre était très élevé, on s'est servi du sucre de lait pour frauder les cassonades. Cette falsification peut se reconnaître en traitant la cassonade par de l'alcool à 33°, qui ne dissout que le sucre et laisse le sucre de lait.

GLUCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON. $C^{12}H^{14}O^{14}$.

C^{12}	900,00	36,36
H^{14}	175,00	7,07
O^{14}	1400,00	56,57
	2475,00	100,00

Propriétés.

Le glucose a pour composition $C^{12}H^{14}O^{14}$. En rapprochant cette formule de celles qui représentent l'amidon, le ligneux et les gommes, on voit que le glucose ne diffère des corps neutres que nous venons de citer que par les éléments de l'eau. L'amidon, le ligneux et les gommes, en se changeant en glucose, éprouvent donc simplement une hydratation.

Le glucose se sépare lentement de l'eau en petits cristaux mamelonnés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes; sa saveur est faiblement sucrée. Il faut 2 parties 1/2 de glucose pour sucrer autant que 1 partie de sucre de canne. L'alcool dissout plus facilement le glucose que le sucre de canne. La chaleur ramollit le glucose à 60° environ; à 100°, il perd 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100, et se transforme en une masse jaune et déliquescente; à 150°, il se caramélise. Il est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne; il exige pour se dissoudre une fois et un tiers son poids d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool absolu, bien qu'en faibles proportions, et peut y cristalliser.

Quand on fait traverser une dissolution de glucose par un rayon de lumière polarisée, on observe dans le plan de polarisation une série de nuances appartenant au spectre solaire; si l'on donne à ce plan un

mouvement de rotation de gauche à droite, ce sucre, comme on le dit, *tourne à droite.*

Le glucose se présente sous trois états distincts, au point de vue de ses propriétés rotatives. Le glucose amené à une rotation permanente par une dissolution dans l'eau suffisamment prolongée, présente le pouvoir rotatoire le plus faible. Si l'on représente par 1 ce pouvoir rotatoire, le pouvoir du même glucose récemment dissous est égal à 2, et celui du glucose de malt est égal à 3.

Lorsqu'on traite le glucose par l'acide sulfurique, on le transforme en *acide sulfoglucique* $C^{24}H^{20}O^{20},SO^3$. (M. Péligot.)

Les sulfoglucates de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau.

Si l'on fait bouillir du glucose avec des acides étendus, on le transforme en un acide ulmique cristallin et en ulmine. L'acide ulmique qui se forme est soluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique ordinaire ne s'y dissout pas. Il se produit en même temps de l'acide formique. Toutefois l'acide formique ne prend naissance que lorsque l'expérience se fait au contact de l'air. (M. Malaguti.)

L'acide azotique change le glucose en acide oxalique et en un acide qui a été nommé *acide saccharique.*

Le glucose s'unit moins facilement avec les bases que le sucre de canne : quand on traite du glucose par une dissolution chaude de potasse, la liqueur se colore en brun, répand une odeur de sucre brûlé, et il se forme des produits acides (*acides glucique* et *mélassique*) qui restent combinés avec la potasse. Cependant M. Péligot, qui a examiné avec le plus grand soin les propriétés chimiques des sucres, a pu obtenir :

1° Le *glucosate de baryte*, en faisant réagir l'une sur l'autre les dissolutions de baryte et de glucose dans l'esprit de bois. Le glucosate de baryte a pour formule $(BaO)^3,C^{24}H^{28}O^{28}$.

2° Le *glucosate de chaux* $(CaO)^3,C^{24}H^{28}O^{28}$, en précipitant par l'alcool une dissolution de chaux dans le glucose.

3° Le *glucosate de plomb* $(PbO)^6,C^{24}H^{24}O^{24}$, en précipitant le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal.

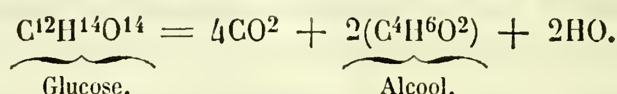
Le glucose se combine avec le sel marin. Ce composé a été découvert par M. Calloud. On le prépare en saturant de sel marin une dissolution concentrée de glucose; la liqueur laisse déposer des cristaux qui sont des pyramides doubles à six pans. Le glucosate de sel marin a pour formule $C^{24}H^{24}O^{24},NaCl,2HO$ (M. Péligot). Sa saveur est tout à la fois sucrée et salée; cette combinaison perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on la chauffe à 100°. A 160°, le glucosate de sel marin perd encore 1 équivalent d'eau et devient $C^{24}H^{23}O^{23},NaCl$. Le sel marin remplace donc 1 équivalent d'eau.

Le peroxyde de plomb convertit le glucose en un mélange de formiate et de carbonate de plomb. (M. Sturenberg.)

Le glucose réduit certaines dissolutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

M. Frommherz a reconnu que le glucose réduit facilement, à la température de 100°, le tartrate de cuivre en dissolution dans la potasse, tandis que le sucre de canne n'agit pas sur ce réactif : il s'est servi de ce caractère pour distinguer les deux sucres. En s'appuyant sur ce caractère, M. Barreswil a fait connaître un procédé fort ingénieux de dosage des sucres qui sera décrit plus loin.

Le glucose se transforme, sous l'influence d'un ferment, en alcool, en acide carbonique et en eau, comme le représente l'équation suivante :

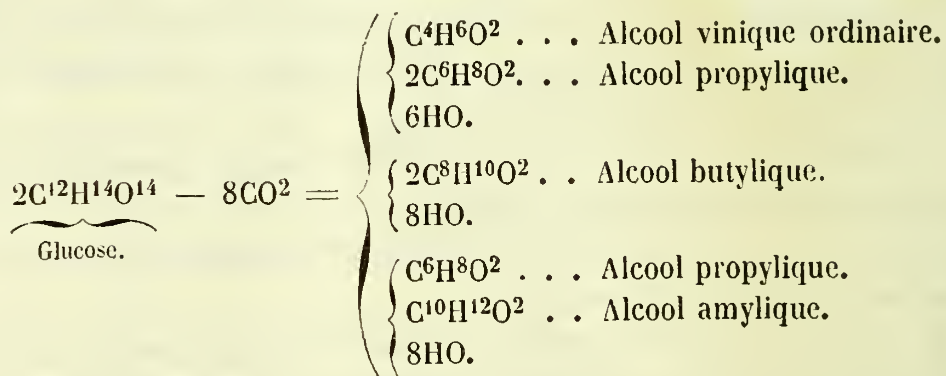


$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} = 4CO^2 + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 2HO.$$

Il est nécessaire, pour que cette conversion s'accomplisse, que le ferment soit légèrement acide : on a d'ailleurs reconnu que les acides tartrique, citrique et malique favorisent la fermentation du glucose.

On trouve parfois dans les liquides fermentés une certaine quantité d'alcool amylique, d'alcool butylique et d'alcool propylique.

La présence de ces différents composés semble indiquer que dans certains cas la fermentation du glucose dévie de sa marche normale ; mais on ne connaît pas encore sous quelles influences s'opèrent ces diverses transformations. Nous nous bornerons donc à constater la simplicité des rapports qui existent entre la composition du glucose et celle de ces alcools :



$$\underbrace{2C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} - 8CO^2 = \left\{\begin{array}{l} \left\{\begin{array}{ll} C^4H^6O^2 \ldots & \text{Alcool vinique ordinaire.} \\ 2C^6H^8O^2 \ldots & \text{Alcool propylique.} \\ 6HO. & \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{ll} 2C^8H^{10}O^2 \ldots & \text{Alcool butylique.} \\ 8HO. & \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{ll} C^6H^8O^2 \ldots & \text{Alcool propylique.} \\ C^{10}H^{12}O^2 \ldots & \text{Alcool amylique.} \\ 8HO. & \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Le glucose peut, sous l'influence des ferments, éprouver la fermentation lactique, la fermentation butyrique et la fermentation visqueuse.

Lorsque le glucose subit ce dernier mode de transformation, il donne naissance à une certaine quantité de mannite.

État naturel. — Mode de production.

Le glucose existe tout formé dans l'organisation végétale. On peut l'extraire du miel ; il se trouve dans tous les fruits acides, et principalement dans le raisin ; c'est lui qui forme cette poussière blanche et

cristalline qui recouvre les pruneaux et les figues. On l'obtient d'une manière générale en soumettant les matières neutres, le ligneux, l'amidon, les gommes, le sucre de lait, à l'action des acides faibles. On trouve aussi le glucose dans l'organisation animale; il existe dans l'urine des diabètes.

FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE.

Le glucose existe tout formé, comme nous l'avons dit, dans la plupart des fruits sucrés, et notamment dans le raisin. Dans les années 1810, 1811 et 1812, on l'a extrait, sur plusieurs points de la France, du raisin blanc sous forme de sirop destiné à remplacer le sucre de canne dont le prix était fort élevé. On saturait les acides du raisin avec de la craie et l'on mettait le moût en contact avec du sulfite de chaux pour éviter sa fermentation ; ce moût filtré était soumis à une prompte évaporation jusqu'à 20° ; on le laissait refroidir et reposer pendant vingt-quatre heures pour qu'il déposât les sels de chaux qu'il pouvait contenir ; on décantait et on le soumettait à une nouvelle évaporation pour l'amener à 32° de l'aréomètre Baumé. Ce sirop, amené à la densité de 45°, ne tardait pas à déposer des cristaux de glucose.

Le sirop de raisin bien préparé était ambré, clair, agréable au goût, notablement moins sucré que le sirop de sucre, mais assez cependant pour satisfaire à beaucoup de besoins domestiques, et principalement à ceux des hôpitaux du Midi où l'on a préparé ce sirop en assez grande quantité.

Nous rappellerons ici que, par la réaction de la diastase sur l'amidon au moyen de l'orge germée, le brasseur produit la quantité de glucose qui est nécessaire à la fabrication de la bière.

Le glucose s'obtient dans l'industrie en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fécule. On verse dans une cuve couverte contenant de l'eau aiguisée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à la vapeur de manière à obtenir une température de 100° à 104°, de l'eau à 50° qui contient en suspension de la fécule. Cette opération doit être faite de manière que la température ne soit pas ralentie, pour que la réaction de l'acide sur la fécule soit presque instantanée et qu'il ne se forme pas d'empois. Pour 500 kilogrammes de fécule, on emploie 10 kilogrammes d'acide sulfurique et 1000 kilogrammes d'eau.

Lorsque toute la fécule a été versée dans la cuve, la liqueur doit rester claire, et, après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la conversion de la fécule en glucose est accomplie.

On soutire la liqueur et l'on y projette par petites portions de la craie qui sature l'acide sulfurique ; on laisse reposer jusqu'à ce que le sulfate de chaux soit précipité ; on décante et l'on évapore rapidement la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 32° à l'aréomètre Baumé : la liqueur

abandonne pendant cette évaporation du sulfate de chaux, dont on débarrasse le sirop en le laissant déposer dans des réservoirs. Ce sirop est amené par une cuite rapide à la densité de 45° ; par le refroidissement, il se prend en une masse blanche, amorphe, qui constitue le sucre d'amidon du commerce. Dans cet état, il est comme savonneux et se dissout assez difficilement dans l'eau.

On obtient en grand le glucose pur et granuleux en suivant un procédé qui est dû à M. Fouchard. Au lieu d'évaporer le sirop à 45°, on arrête l'évaporation lorsque la liqueur marque 30° seulement, puis on la coule dans des tonneaux défoncés d'un côté, et dont l'autre fond est percé de plusieurs trous bouchés avec des fossets ; on voit au bout de quelques jours des cristaux de glucose se former dans la liqueur ; ces cristaux augmentent, et bientôt on peut enlever successivement les fossets pour faire écouler la mélasse.

Lorsque l'égouttage est terminé, on enlève les cristaux ; on les porte dans une étuve garnie d'épaisses tablettes de plâtre qui absorbent le sirop ; un courant d'air à 25° achève la dessiccation.

Le glucose ainsi granulé est beaucoup plus pur que le glucose en masse. En effet, les substances étrangères qui donnent au glucose en masse son aspect gras, et souvent une saveur amère, sont entraînées dans les mélasses. Il est à craindre, du reste, qu'on ne profite de ce perfectionnement dans la fabrication du glucose pour falsifier les cassonades. Lorsqu'on soupçonne cette falsification, on peut la reconnaître par le réactif de M. Frommherz : si dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre on verse du sirop de sucre de canne, il ne se manifeste aucun changement ; mais la plus petite quantité de glucose détermine un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui passe bientôt à l'état de protoxyde rouge anhydre.

Pour préparer le glucose dans les laboratoires, on introduit dans un grand flacon 1000 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique et 400 parties d'amidon, puis on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau qui échauffe peu à peu le liquide et le porte à la température qui détermine l'action de l'acide sur l'amidon ; on voit bientôt la liqueur s'éclaircir complétement : la saccharification est opérée quand l'iode a cessé de colorer la dissolution. On sature la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse : au bout de quelques jours, le glucose se prend en une masse cristalline.

Sucre de chiffons. — Pour obtenir le glucose au moyen des chiffons, on fait réagir 17 parties d'acide sulfurique concentré sur 12 parties de chiffons réduits en petits morceaux. L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions pour éviter l'élévation de température. On abandonne le mélange à lui-même pendant deux jours ; on l'étend ensuite d'une grande quan-

tité d'eau ; on fait bouillir pendant huit à dix heures ; on sature par la craie, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser le résidu. (M. Braconnot.)

Sucre des diabètes.— L'urine de diabétique contient souvent une quantité considérable de glucose. Des diabétiques peuvent rendre jusqu'à 18 litres d'urine par vingt-quatre heures : chaque litre contient souvent 85 grammes de sucre. Pour retirer le sucre de l'urine, il suffit d'évaporer ce liquide au bain-marie et de reprendre à l'ébullition le résidu par l'alcool à 94°, qui dissout le glucose. La liqueur alcoolique est décolorée par du charbon animal ; on l'amène à consistance sirupeuse : elle ne tarde pas à abandonner des cristaux de glucose que l'on purifie par des cristallisations réitérées.

Le foie des diverses espèces animales, et en particulier le foie de l'homme, contient du glucose que la levûre de bière transforme rapidement en alcool et en acide carbonique. (MM. Barreswil et Bernard.)

Quand on pique avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau d'un chien ou d'un lapin, le sang et les urines de ces animaux se chargent, au bout de quelques minutes, d'une quantité notable de sucre (Bernard). Comme ce sucre et celui que l'on retire du foie n'ont pas jusqu'à présent été obtenus à l'état de pureté, on ignore s'ils sont identiques avec le sucre de diabète ou si l'on doit les rapporter à une autre variété.

Sucre de miel. — Lorsqu'on traite du miel par de l'alcool froid, on dissout une substance sirupeuse et incristallisable, et il reste du glucose qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'alcool aqueux.

Sucre incristallisable. — On trouve dans plusieurs fruits, dans le miel, dans la mélasse, une espèce de sucre incristallisable, qui est surtout caractérisé par sa solubilité dans l'alcool et son action sur la lumière polarisée qu'il dévie à gauche. Le sucre de canne et le glucose peuvent se transformer en sucre incristallisable, lorsqu'on les soumet à l'influence des acides. Le sucre de canne, avant de fermenter, se transforme d'abord en sucre incristallisable. Ce sucre a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Lorsqu'on le laisse en contact avec l'eau, il se combine avec 2 équivalents d'eau et se change en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$. (M. Mitscherlich.)

Pour obtenir le sucre incristallisable, il faut saturer par de la craie les acides contenus dans le suc des fruits, filtrer la liqueur et la faire bouillir avec des blancs d'œufs qui, en se coagulant, entraînent les substances mucilagineuses tenues en suspension, enfin évaporer la liqueur filtrée à une douce température.

Les combinaisons du sucre incristallisable n'ont pas encore été étudiées avec soin et méritent un nouvel examen.

Quelques chimistes admettent l'existence de plusieurs variétés de glucose ; cela paraît résulter en effet des observations suivantes :

1° Le sucre mamelonné provenant de l'action des acides étendus sur le sucre de canne se décompose plus facilement que le sucre d'amidon, sous l'influence des acides. (M. Bouchardat.)

2° Il existe des différences dans le pouvoir rotatoire du sucre de raisin, selon qu'on l'observe dans le suc des fruits, ou bien à l'état cristallisé (M. Biot). Cette observation s'étend au sucre de canne, modifié par l'air et la chaleur. (M. Soubeiran.)

3° Le sucre d'amidon et le sucre des diabètes ont des pouvoirs rotatoires égaux, tandis que le sucre obtenu en faisant agir $\frac{1}{300}$ d'acide oxalique sur l'amidon, à l'aide d'une forte pression, possède un pouvoir rotatoire double. (M. Biot.)

ACIDE GLUCIQUE. $C^{12}H^8O^8,3HO$.

C^{12}	900,00	42,10
H^8	100,00	4,67
O^8	800,00	37,42
$(HO)^3$	337,50	15,81
	2137,50	100,00

Cet acide a été découvert par M. Péligot. Lorsqu'on dissout la chaux dans le glucose, on obtient une liqueur alcaline; en abandonnant pendant quelque temps cette dissolution à elle-même, elle perd peu à peu sa réaction alcaline, devient neutre, et la chaux qui s'y trouve n'est plus précipitable par l'acide carbonique. Le glucose s'est transformé en acide glucique que l'on peut isoler facilement en précipitant son sel de chaux par l'acide oxalique. En rapprochant la formule du glucose anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ de la formule de l'acide glucique $C^{12}H^8O^8$, on voit qu'en se transformant en acide glucique, le glucose a perdu simplement 4 équivalents d'eau. L'acide glucique est très soluble dans l'eau, déliquescent, incristallisable; sa saveur est franchement acide. Tous les glucates sont solubles dans l'eau : le sel de plomb a pour formule $(PbO)^3,C^{12}H^8O^8$.

ACIDE MÉLASSIQUE. $C^{24}H^{12}O^{10}$.

C^{24}	1800,00	61,01
H^{12}	150,00	5,08
O^{10}	1000,00	33,91
	2950,00	100,00

Lorsqu'on fait réagir un excès d'alcali sur le glucose, il se produit un acide brun qui a été nommé *acide mélassique* par M. Péligot. La réaction

des bases sur le glucose se fait quelquefois avec une telle énergie, qu'en mêlant des dissolutions bouillantes de glucose et de baryte, une partie de la liqueur se trouve projetée hors du vase : il est probable que l'oxygène de l'air intervient dans cette réaction. En ajoutant un acide dans la liqueur noire qui résulte de l'action des bases sur le glucose, on obtient un dépôt noir floconneux d'acide mélassique. Cet acide est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels bruns, solubles et incristallisables. Les autres mélassates sont insolubles.

L'acide mélassique présente, comme on le voit, une grande analogie avec l'acide ulmique.

SUCRE DE CANNE. $C^{12}H^{11}O^{11}$.

C^{12}	900,00	42,10
H^{11}	137,50	6,43
O^{11}	1100,00	51,47
	2137,50	100,00

Le sucre de canne est connu de toute antiquité. Il existe dans la canne à sucre, la betterave, la séve de l'érable, la citrouille, la tige de maïs, la châtaigne, le marron d'Inde, le navet, la carotte, le coco, l'ananas, et dans un grand nombre de fruits des tropiques.

La composition du sucre de canne a été déterminée avec exactitude par Gay-Lussac et M. Thenard. En rapprochant la formule du sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ de celle du glucose cristallisé $C^{12}H^{14}O^{14}$, on voit que ces deux corps ne diffèrent l'un de l'autre que par 3 équivalents d'eau : on a essayé vainement de transformer le glucose en sucre de canne.

Propriétés.

Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux, à sommets dièdres. Sa densité est égale à 1,6. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool faible le dissout facilement, mais il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il entre en fusion vers 180°. Le sucre de canne n'est précipité de sa dissolution ni par l'acétate neutre ni par le sous-acétate de plomb; on profite, dans l'analyse, de cette propriété pour le séparer de différents corps organiques qui sont précipités par ces réactifs.

Quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de sucre de canne, on obtient un liquide épais qui se prend en masse lorsqu'on la coule sur un corps froid, et porte le nom de *sucre d'orge*. Ce sucre est

transparent et amorphe, mais lorsqu'on le conserve pendant quelque temps à l'air, ou dans des flacons hermétiquement bouchés, il devient opaque et cristallin, et repasse à l'état de sucre ordinaire. On retarde cette cristallisation par l'addition d'une petite quantité de vinaigre. On peut donc comparer le sucre au soufre qui, refroidi brusquement après avoir été porté à la température de 180°, reste mou pendant quelque temps et revient ensuite à son premier état.

Le sucre devient phosphorescent par le choc; quand on le frotte pendant longtemps avec un corps dur, il prend une saveur désagréable.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps le sucre à son point de fusion, on obtient une modification du sucre de canne, qu'on nomme *sucre de sirop*. Cette modification est incristallisable et n'agit plus sur la lumière polarisée. (M. Venzke.)

L'eau exerce une action sur le sucre; sous l'influence de la chaleur, elle l'hydrate et le transforme en glucose. Ce fait est important à constater, car, dans la fabrication du sucre de canne, lorsque les sirops sont maintenus à une ébullition prolongée, ils se transforment en grande partie en glucose.

On a reconnu aussi qu'une dissolution de sucre chauffée à l'abri de l'air se modifie; son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche, et la liqueur prend une coloration brune. (M. Soubeiran.)

Le chlore sec attaque le sucre à la température de 100° et le convertit en une matière brune soluble en partie dans l'eau.

Le même produit brun prend encore naissance lorsqu'on fait réagir les perchlorures métalliques sur le sucre. Cette réaction peut être utilisée dans les recherches de chimie analytique pour déceler la présence du sucre dans un liquide. On trempe pendant quelques minutes des bandelettes de mérinos blanc dans une dissolution de bichlorure d'étain, puis on les fait sécher au bain-marie. Ces bandelettes servent de papier réactif; pour découvrir le sucre dans une liqueur, il suffit d'en verser une goutte sur une de ces bandelettes et de la chauffer légèrement. La présence du sucre est accusée par la production d'une tache noire. (M. Maumené.)

Les acides changent rapidement le sucre de canne en glucose et forment ensuite de l'ulmine, de l'acide ulmique et de l'acide formique. (M. Malaguti.)

L'acide azotique agit vivement sur le sucre; il se forme d'abord un acide déliquescent nommé *acide saccharique*, et ensuite de l'acide oxalique.

La dissolution du sucre de canne n'est pas colorée par les alcalis; elle ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse. Ces deux caractères permettent de distinguer le sucre de canne du glucose.

L'acide sulfurique concentré se combine avec le sucre et forme un composé analogue à l'acide sulfoglucique.

Sous l'influence de la chaleur, le sucre de canne se charbonne rapidement : à 215° il perd 2 équivalents d'eau et se change en *caramel* $C^{12}H^9O^9$.

Le sucre de canne ne paraît pas fermenter immédiatement, ainsi que l'a reconnu M. Dubrunfaut ; mais, sous l'influence d'un ferment, il se transforme d'abord en glucose : c'est ce dernier sucre qui, en présence du ferment, donne naissance à de l'eau, à de l'acide carbonique et à de l'alcool. Le sucre, sous l'influence de ferments différents, peut éprouver quatre espèces de fermentation :

1° En présence de la levûre de bière il se change en acide carbonique et en alcool ; cette transformation constitue la *fermentation alcoolique.*

2° Si l'on verse dans une dissolution de sucre de la levûre de bière que l'on a fait préalablement bouillir dans l'eau, on produit, d'après les observations de M. Desfosses, une fermentation particulière que l'on a nommée *fermentation visqueuse :* le sucre se change alors en une substance neutre qui rend l'eau visqueuse et qui paraît être représentée dans sa composition par du charbon et de l'eau. La matière visqueuse est presque toujours accompagnée de mannite.

3° Un grand nombre de substances organiques azotées, telles que l'albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air un commencement d'altération, peuvent faire subir au sucre de canne une modification isomérique et le changer en acide lactique : cette transformation constitue la *fermentation lactique.*

4° Enfin le sucre, en présence des ferments altérés à l'air, éprouve la *fermentation butyrique.* (Gelis et Pelouze.)

Le sucre pouvant, comme on le voit, éprouver des modifications très différentes suivant l'état des ferments que l'on emploie, on comprend qu'il est difficile d'analyser, dans tous les cas, une liqueur sucrée en déterminant la quantité d'alcool qu'elle produit.

Le sucre de canne réduit par l'ébullition tous les sels de cuivre ; l'acétate donne un dépôt cristallin de protoxyde de cuivre.

Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure. Les sels d'argent et d'or sont également réduits sous l'influence d'une dissolution bouillante de sucre de canne.

Le sucre se combine avec différentes bases.

Le sucrate de baryte a pour formule $BaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. Il cristallise, et se prépare directement en unissant le sucre à la baryte.

Le sucrate de chaux est représenté par $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. On le prépare comme le composé de baryte ; il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de sucrate de chaux, elle se coagule comme l'albumine : le précipité se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. M. Péligot admet que le

sucrate de chaux joue un rôle dans la défécation et qu'il facilite la séparation des corps étrangers qui se tiennent en suspension dans la liqueur. Lorsqu'on expose une solution de sucrate de chaux à une basse température, dans un air qui contient de l'acide carbonique, elle se décompose et donne naissance à des cristaux de carbonate de chaux hydraté qui ont pour formule $CaO,CO^2,5HO$. (Pelouze.)

Les sucrates terreux peuvent se combiner avec les sucrates métalliques. Nous citerons, comme exemple de ces combinaisons, le sucrate double de cuivre et de chaux, dans lequel les propriétés du cuivre sont dissimulées, et qui, par l'ébullition dans l'eau, laisse déposer du protoxyde de cuivre.

Le sucrate de plomb peut se préparer directement en faisant dissoudre de l'oxyde de plomb hydraté dans du sucre. Ce composé se dépose par le refroidissement de la liqueur. On obtient encore le sucrate de plomb en versant dans du sucre de l'acétate de plomb ammoniacal. Ce sel a pour formule $(PbO)^2,C^{12}H^{10}O^{10}$. Desséché à 100°, il perd 1 équivalent d'eau et devient $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$. (M. Péligot.)

Le sucre se combine avec le sel marin et forme un composé qui a pour formule $NaCl,(C^{12}H^9O^9)^2,3HO$. Cette combinaison, qui a été analysée par M. Péligot, est déliquescente et s'obtient en laissant évaporer spontanément une liqueur qui contient 1 partie de sel et 4 parties de sucre.

Bien que le sucre combiné avec le sel marin soit encore du sucre cristallisable, il n'en est pas moins perdu pour le fabricant, parce que ce produit déliquescent passe dans les mélasses. La présence d'une faible quantité de sel peut entraîner une perte six et sept fois plus grande de sucre ; car le sucre produit avec le sel marin un composé dont le poids est six fois et demie plus grand que le poids du sel engagé dans la combinaison, et retient au moins la moitié de son poids d'eau saturée de sucre. Telle fut la cause principale des pertes considérables éprouvées dans une fabrique établie à Naples, sur le bord de la mer, où les betteraves cultivées dans des terrains salifères contenaient en abondance cette combinaison déliquescente dont on ne pouvait éliminer le sel économiquement. (M. Payen.)

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le sucre. M. Barreswil a décrit une combinaison définie de sucre et de sulfate de cuivre.

Action de la chaleur sur le sucre.

Le sucre, chauffé brusquement à 220°, se décompose, dégage de l'eau, des hydrogènes carbonés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des matières goudronneuses, etc., et laisse pour résidu un charbon poreux et brillant.

Lorsqu'on soumet, au contraire, le sucre à l'action d'une température convenablement ménagée, il entre en fusion vers 160°, et forme un liquide visqueux et incolore qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse transparente, d'un aspect vitreux. Ce produit, livré au commerce sous la forme de bâtons cylindriques, constitue ce qu'on appelle improprement *sucre d'orge*.

On admet que le sucre d'orge et le sucre de canne ont la même composition.

Si l'on maintient pendant quelque temps le sucre fondu à une température de 180°, il se modifie profondément, devient incristallisable et paraît se transformer en sucre de fruits.

En élevant la température jusqu'à 215°, on enlève 2 équivalents d'eau au sucre, qui se convertit en une substance brune et amorphe nommée *caramel*.

Le caramel a pour composition $C^{12}H^{9}O^{9}$; il est déliquescent à l'air, très soluble dans l'eau, insipide et infermentescible. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage de l'eau et se change en un produit noir ayant la composition suivante $C^{24}H^{14}O^{13}$, et que l'on a nommé *caramélan* (M. Voelckel).

Le caramel est un acide faible ; il précipite l'eau de baryte et l'acétate de plomb ammoniacal.

Le *caramélate de baryte* a pour formule $BaO,C^{12}H^{8}O^{8}$; c'est un précipité volumineux de couleur brune.

Le caramel soumis à la distillation donne les mêmes produits que le sucre. Il existe dans la partie goudronneuse un principe amer, l'*assamare*, que l'on peut isoler de la manière suivante :

On sature exactement la partie aqueuse du goudron de sucre par du carbonate de soude, et après avoir évaporé la liqueur jusqu'à siccité, on reprend le résidu par de l'alcool absolu et bouillant. On verse de l'éther dans la dissolution alcoolique jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler. Cette addition d'éther a pour but de précipiter une certaine quantité d'acétate de soude et une substance particulière de couleur brune, que l'alcool tient en dissolution. On décante ensuite la partie claire de la liqueur, puis on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est traité par de l'éther anhydre, qui dissout l'assamare et en sépare une matière étrangère. On soumet la dissolution éthérée à la distillation ; on reprend le résidu par une petite quantité d'eau ; la liqueur est filtrée, puis évaporée dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

L'assamare présente l'aspect d'un liquide sirupeux, de couleur jaune rougeâtre ; sa composition correspond à la formule $C^{24}H^{13}O^{13}$; il est très avide d'humidité et très soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il devient plus fluide ; mais il reprend sa viscosité en se refroidis-

sant. Si l'on élève la température jusqu'à 120°, il brunit et commence à se décomposer.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant attaque l'assamare, dégage de l'acide formique, une huile odorante, et donne pour résidu un produit brun de nature ulmique.

La potasse dissout l'assamare en se colorant en brun ; si l'on fait bouillir la liqueur, il se produit de l'acide formique, tandis qu'il se dégage un composé volatil dont l'odeur rappelle celle du rhum. Lorsqu'on ajoute un acide à une dissolution d'assamare dans la potasse, il se précipite une substance brune, qui paraît avoir la formule suivante : $C^{12}H^5O^5$.

La dissolution aqueuse d'assamare est neutre aux papiers réactifs. Elle ne précipite pas l'acétate de plomb. Si on la rend ammoniacale, elle réduit à chaud l'azotate d'argent.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SUCRE.

ACIDE OXALHYDRIQUE, OXYSACCHARIQUE OU SACCHARIQUE
$C^6H^4O^7,HO$.

C^6	450,00	84,28
H^4	50,00	3,80
O^7	700,00	53,33
HO	112,50	9,69
	1312,50	100,00

Lorsqu'on fait chauffer du sucre avec de l'acide azotique, il se forme un abondant dégagement de vapeurs rutilantes ; si l'on arrête l'action de l'acide azotique avant qu'il se produise de l'acide oxalique, on reconnaît que le sucre s'est changé en un acide qui avait d'abord été pris par Scheele pour de l'acide malique, et qui a été étudié par MM. Guérin-Varry, Erdmann, Thaulow, Hesse et Heintz, sous les noms d'acide oxalhydrique, oxysaccharique ou saccharique. L'acide oxysaccharique prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de corps neutres, tels que le glucose, l'amidon, la gomme, la cellulose, l'alcool, etc.

Propriétés.

L'acide oxysaccharique est incristallisable, incolore, inodore, déliquescent à l'air, très soluble dans l'eau, dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. Quand on le soumet à l'action d'une température élevée, il se décompose rapidement et laisse pour résidu un charbon poreux et bril-

lant. Si on le traite par de l'acide azotique bouillant, il se transforme en acide oxalique. En le chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, on le convertit en acide formique.

L'acide oxysaccharique, fondu avec un excès de potasse, se dédouble en oxalate et en acétate de potasse.

La dissolution d'acide oxysaccharique ne précipite ni les sels de chaux, ni les sels de baryte, mais elle trouble les eaux de chaux et de baryte. Elle se colore en brun sous l'influence d'un excès d'alcali, et dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène.

Les sels de peroxyde de fer, additionnés d'acide oxysaccharique, ne sont plus précipités par les alcalis.

Préparation.

On prépare facilement l'acide oxysaccharique, en traitant à chaud 1 partie de sucre de canne par 3 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,025 ; la température du mélange ne doit pas dépasser 50°, afin d'éviter la production de l'acide oxalique. On sature la liqueur par du carbonate de potasse ; il se produit de l'oxysaccharate acide de potasse que l'on convertit en oxysaccharate de cadmium. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide oxysaccharique pur. (M. Heintz).

OXYSACCHARATES.

L'acide oxysaccharique est monobasique ; les oxysaccharates neutres ont pour formule générale : $MO,C^6H^4O^7$.

Oxysaccharate de potasse. $KO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est cristallin et très soluble dans l'eau. On l'obtient en neutralisant l'acide oxysaccharique par le carbonate de potasse.

Bi-oxysaccharate de potasse. $KO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate de potasse cristallise en aiguilles ou en prismes obliques, à base rhomboïdale. Ce sel est incolore, inodore, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on ajoute à l'oxysaccharate neutre de potasse une quantité d'acide égale à celle qu'il contient.

Oxysaccharates de soude.—Les oxysaccharates de soude sont solubles dans l'eau et incristallisables.

Oxysaccharate d'ammoniaque. — Ce sel est gommeux ; on le prépare en sursaturant l'acide oxysaccharique par l'ammoniaque et en évaporant la liqueur dans le vide.

Bi-oxysaccharate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxy-

saccharate d'ammoniaque forme des prismes quadrilatères transparents, peu solubles dans l'eau, et qui rougissent le tournesol.

Pour obtenir ce sel, on chauffe une dissolution d'oxysaccharate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque, puis on l'abandonne au refroidissement.

Oxysaccharate de baryte. $BaO,C^6H^4O^7$.—Ce sel est blanc, amorphe et peu soluble dans l'eau. On l'obtient en versant du chlorure de baryum dans une dissolution d'oxysaccharate de potasse ou d'ammoniaque.

L'oxysaccharate de baryte se produit aussi lorsqu'on ajoute un excès d'eau de baryte dans une dissolution d'acide oxysaccharique.

Bi-oxysaccharate de baryte. — Le bi-oxysaccharate de baryte est gommeux. Pour l'obtenir, on dissout de la baryte dans un faible excès d'acide oxysaccharique, et l'on évapore convenablement la liqueur.

Oxysaccharate de chaux. $CaO,C^6H^4O^7$.—Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante qui le dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux brillants. On le produit en mélangeant des dissolutions d'oxysaccharate de potasse et de chlorure de calcium.

Bi-oxysaccharate de chaux. —Le bi-oxysaccharate de chaux cristallise sous la forme de prismes quadrilatères. Ce sel s'obtient en faisant dissoudre l'oxysaccharate de chaux dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de magnésie. $MgO,C^6H^4O^7,3HO$. — Ce sel a l'aspect d'une poudre cristalline de couleur blanche. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, qui le dépose par le refroidissement.

Pour obtenir l'oxysaccharate de magnésie, on dissout à chaud la magnésie dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de protoxyde de fer. — L'oxysaccharate de protoxyde de fer est gommeux et incristallisable. On l'obtient en attaquant du fer par de l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de peroxyde de fer. — Ce sel se prépare en faisant dissoudre du peroxyde de fer hydraté dans de l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de zinc. $ZnO,C^6H^4O^7,HO$ (à 100°). — L'oxysaccharate de zinc est blanc et peu soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant le zinc par l'acide oxysaccharique. On peut également l'obtenir en précipitant un sel de zinc par de l'oxysaccharate de potasse.

Oxysaccharate de cadmium. $CdO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions de sulfate ou d'azotate de cadmium et d'oxysaccharate neutre de potasse.

Oxysaccharate de plomb. $PbO,C^6H^4O^7$. — L'oxysaccharate de plomb s'obtient difficilement à l'état de pureté. On le produit en précipitant l'oxysaccharate de potasse par l'acétate de plomb, ou bien en attaquant à chaud l'oxyde de plomb par l'acide oxysaccharique.

L'azotate de plomb se combine avec l'oxysaccharate de plomb, et produit un composé qui a pour formule : $PbO,C^6H^4O^7,PbOAzO^5$.

Oxysaccharate de bismuth. — Ce sel est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau. Il se précipite quand on verse de l'oxysaccharate de potasse dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth.

Oxysaccharate de cuivre. — L'oxysaccharate de cuivre est vert, amorphe et soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant à froid l'oxyde de cuivre hydraté par l'acide oxysaccharique.

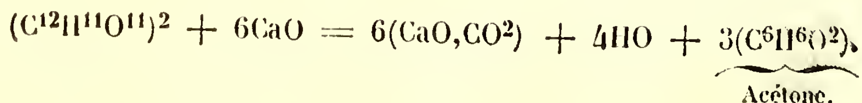
Oxysaccharate d'argent. $AgO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est le précipité blanc que l'on obtient en mélangeant des dissolutions d'azotate d'argent et d'oxysaccharate de potasse.

L'oxysaccharate d'argent est très soluble dans l'ammoniaque ; si l'on porte la liqueur à l'ébullition, elle dépose de l'argent métallique.

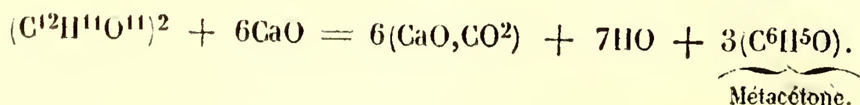
ACTION DE LA CHAUX ET DE LA POTASSE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LE SUCRE.

Lorsqu'on distille dans une cornue de grès un mélange formé de 1 partie de sucre, et de 8 parties de chaux vive, il passe à la distillation de l'acétone et une substance huileuse insoluble dans l'eau, qui a été nommée *métacétone*. (Fremy.)

La production de l'acétone et de la métacétone, dans la réaction de la chaux sur le sucre, est représentée par les deux formules suivantes :



$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + 4HO + \underbrace{3(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}}$$



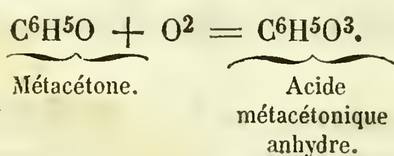
$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + 7HO + \underbrace{3(C^6H^5O)}_{\text{Métacétone.}}$$

MÉTACÉTONE. C^6H^5O.

C^6	450,00	73,48
H^5	62,50	10,20
O	100,00	16,32
	612,50	100,00

La métacétone est incolore, d'un odeur aromatique et comme éthérée; elle est à peine soluble dans l'eau ; elle se dissout dans l'alcool et l'éther; son point d'ébullition est à 84°.

Sous les influences oxydantes, et principalement par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la métacétone se change en acide métacétonique :



$$\underbrace{C^6H^5O}_{\text{Métacétone.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^5O^3}_{\text{Acide métacétonique anhydre.}}$$

Lorsqu'on chauffe un mélange formé de 3 parties de potasse et de 1 partie de sucre, il se produit de l'acétate, du formiate et du métacétonate de potasse ; en traitant le produit de la réaction par de l'acide sulfurique, il se dégage un mélange d'acides acétique, formique et métacétonique. On décompose l'acide formique au moyen de l'oxyde de mercure, qui le convertit en acide carbonique; on sature les deux acides acétique et métacétonique par du carbonate de soude : il se forme de l'acétate de soude qui cristallise facilement, tandis que le métacétonate reste dans les eaux mères ; ce dernier sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide métacétonique pur (M. Gottlieb).

L'acide métacétonique se forme encore dans beaucoup de circonstances :

1° En soumettant la glycérine à l'action des ferments;

2° Par la fermentation de l'acide tartrique ;

3° Par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique.

Enfin on le retrouve parmi les produits d'oxydation de l'albumine, de la fibrine et de la caséine, et parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique.

ACIDE MÉTACÉTONIQUE. $C^6H^5O^3,HO$.

C^6	450,00	48,64
H^5	62,50	6,75
O^3	300,00	32,43
HO	112,50	12,18
	925,00	100,00

L'acide métacétonique, entièrement privé d'eau, se présente sous l'aspect de lamelles cristallines ; son odeur est piquante et caractéristique ; lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion, puis commence à bouillir vers 140° ; il est soluble dans l'eau.

Les métacétonates ont pour formule générale : $MO,C^6H^5O^3$; ils sont solubles dans l'eau et presque tous cristallisables. Quand on les traite par de l'acide sulfurique, ils dégagent une forte odeur d'acide métacétonique.

Certains métaconates tournoient sur l'eau au moment de se dissoudre.

Chauffés avec de l'acide arsénieux, les métacétonates répandent l'odeur du cacodyle.

Métacétonate de potasse. — Ce sel forme des cristaux d'un éclat nacré, gras au toucher, déliquescents à l'air et très solubles dans l'eau.

Métacétonate de baryte. $BaO,C^6H^5O^3$. — Le métacétonate de baryte est cristallin, anhydre, et très soluble dans l'eau.

Les cristaux de ce sel tournoient sur l'eau avant de se dissoudre.

Métacétonate d'argent. $AgO,C^6H^5O^3$. — Ce sel forme de petites aiguilles brillantes, qui noircissent peu à peu sous l'influence de la lumière.

Le métacétonate d'argent est assez soluble dans l'eau ; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, puis se décompose sans bruit.

Pour obtenir du métacétonate d'argent, on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de métacétonate de soude ; le précipité qui se forme est redissous dans de l'eau bouillante ; il cristallise par le refroidissement.

Métacétamide. Métacétonitrile. — L'éther métacétonique se change, au contact de l'ammoniaque liquide, en *métacétamide*. La *métacétamide*, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, forme le *métacétonitrile* qui a tous les caractères de l'éther cyanhydrique de l'alcool (MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ; MM. Frankland et Kolbe).

FABRICATION DU SUCRE.

La betterave et la canne à sucre (*Arundo saccharifera*) sont les deux végétaux qui fournissent la presque totalité du sucre cristallisable nécessaire à la consommation.

On se fera une idée de l'importance de la fabrication du sucre à l'inspection des tableaux suivants que nous empruntons au *Traité de chimie* de M. Payen :

Production annuelle.

		Millions de kilogr.
Bengale, Chine, Siam		100
Colonies anglaises		206
Colonies espagnoles		135
Colonies hollandaises		30
Colonies suédoises et danoises		10
Colonies françaises	80	150
France	70	
Brésil		75
Louisiane		60
Russie, Allemagne, Italie		14
		780

Consommation du sucre en Europe.

	Millions d'habit.	Millions de kilogr.	Kilogr. par tête.
Angleterre	16,250	162	10
Écosse	2,630	26	10
Irlande	8,250	21	2,5
Belgique	7,200	31,5	7,5
Hollande	2,800	19,1	7
France	36,000	120,0	3,33
Espagne	14,000	43,5	3,12
Suisse	2,200	6,5	3
Portugal	3,500	8,21	2,5
Danemarck	2,000	5	
Pologne et divers	8,000	20	
Prusse	15,000	28	1,8
Suède et Norwége	4,000	6	1,5
Italie	19,000	19	1
Autriche	36,000	32,5	0,9
Russie	40,000	20	0,5
	210,200	568,21	2,70

Ce dernier tableau démontre que la consommation du sucre doit s'accroître considérablement ; car la moyenne par individu, qui, dans

quelques contrées, s'élève à 10 kilogrammes, descend au-dessous de 1 kilogramme dans d'autres pays, et ne représente pour la consommation générale dans toute l'Europe que 2$^{kil.}$,7 par individu. Ainsi, la consommation devrait être triplée en France et quadruplée dans toute l'Europe, pour atteindre le taux actuel de la consommation en Angleterre et en Écosse, et ce ne serait pas la limite ; car dans ces dernières contrées, on estime au double la consommation qui pourra résulter de la réduction des droits de 90 francs à 25 francs.

SUCRE DE BETTERAVE.

Toutes les racines de betteraves contiennent du sucre ; mais généralement, et surtout en France, on ne l'extrait que de la *betterave blanche* dite *de Silésie*. C'est celle qui donne le jus le plus pur et le plus dense, et qui se travaille le plus facilement. La densité de ce jus est ordinairement de 6° à 7° (aréomètre Baumé).

La *betterave à jus rouge* n'est pas employée à cause de sa coloration.

La *betterave de disette* est énorme, mais son jus est très aqueux et d'un travail difficile.

La culture de la betterave exige une terre ameublie par des labours et des hersages réitérés : cette culture ne doit pas suivre immédiatement une fumure abondante ; pour avoir procédé ainsi en 1812, à Versailles et à Rambouillet, les cristallisoirs contenaient des quantités considérables d'azotate de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui rendaient l'extraction du sucre très difficile. Des irrigations trop abondantes qui submergeraient le collet de la betterave, pourraient amener la pourriture de cette plante. Un hectare de terre produit environ 40,000 kilogrammes de racines.

Nous donnerons ici le prix de revient de la betterave pour un hectare de bonne terre.

Loyers, impôts, intérêts.	115 fr.
Engrais	130
Deux labours, deux hersages	86
Ensemencement.	18
Sarclage et binage.	35
Arrachage et transport	36
	420 fr.

Ce qui met à environ 9 fr. 50 c. le prix de revient de 1000 kilogrammes de betterave. Toutefois ce prix est en général plus élevé que celui qui vient d'être indiqué.

La betterave récoltée exige de grands soins pour sa conservation : elle est très impressionnable aux froissements qu'elle a pu éprouver pendant

la récolte, et une altération partielle ne tarde pas à gagner la masse en y causant les plus grands préjudices. Les meilleurs moyens de conservation sont des fosses (*silos*) recouvertes de terre, disposées de manière à faciliter l'écoulement des eaux, ou des magasins couverts : dans l'un et l'autre cas, il faut ménager des moyens d'aérage, pour prévenir toute disposition à la fermentation.

On a proposé de conserver la betterave en la desséchant (M. Schuzenbach). Ce procédé ne paraît être applicable que dans quelques pays où la température est encore assez élevée, à l'époque de la récolte, pour que la betterave puisse être desséchée par sa seule exposition au soleil. Jusqu'à présent il ne paraît pas que ce mode de conservation ait été employé avec succès. Indépendamment de la difficulté que l'on éprouve à lessiver les tranches de betteraves sèches qui se gonflent beaucoup par l'action de l'eau, la fermentation lactique doit se manifester fréquemment dans les masses mal desséchées ou qui ont attiré l'humidité de l'air.

Si l'on coupe la betterave par un plan perpendiculaire à son axe, on remarque qu'elle est formée de zones concentriques : à l'extérieur, on rencontre d'abord le tissu épidermique formé de quatre ou six couches de cellules, et composé, comme dans toutes les plantes, de cellulose agrégée fortement, injectée de silice et de substance azotée. Immédiatement au-dessous vient le tissu herbacé qui le premier se colore en vert au contact de la lumière, et renferme, outre la substance colorante, une huile essentielle et plusieurs principes propres de la betterave ; enfin, on voit des couches d'un tissu cellulaire et vasculaire alternant jusqu'au centre.

Le tissu cellulaire particulier, à petites cellules cylindroïdes, entourant les vaisseaux, forme les zones les plus blanches : c'est le plus volumineux dans les bonnes variétés et celui qui contient la plus grande quantité de sucre (M. Payen).

La betterave bien saine ne paraît contenir que du sucre cristallisable (Pelouze et Péligot). Toutefois, dans des circonstances mal déterminées, la betterave renferme de petites quantités de sucre incristallisable (Braconnot et Dubrunfaut). Les soins du fabricant doivent tendre à obtenir la plus grande partie du sucre cristallisable de la betterave, qui s'élève à environ 10 pour 100. La perte qu'il éprouve est due à l'altération du sucre pendant l'évaporation du jus.

Outre le sucre, la betterave contient de l'albumine, de la pectine, de l'acide pectique, une matière mucilagineuse, du ligneux, du phosphate de magnésie, de l'oxalate de potasse, du malate de potasse, du phosphate de chaux, de l'oxalate de chaux, des acides gras, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, de l'azotate de potasse, du peroxyde de fer, une matière animale soluble, une matière colorante, des sels ammoniacaux (M. Braconnot).

On a reconnu que les betteraves mûres contiennent, sous le même poids, beaucoup plus de sucre que les betteraves dont la croissance n'est pas encore finie (MM. Barreswil et Michelot).

Une betterave de bonne qualité renferme de 10 à 12 pour 100 de sucre; on n'en retire en grand que 4 à 5 pour 100, et rarement 5 1/2. On voit donc que cette fabrication peut recevoir encore d'importantes améliorations.

Pour déterminer la proportion de sucre contenue dans une betterave, on dessèche la pulpe et on la traite par de l'alcool à 83 centièmes. L'alcool dissout complétement le sucre. Cet alcool est placé sous une cloche dont l'atmosphère est desséchée par la chaux; l'alcool devient anhydre et détermine bientôt la précipitation du sucre dont on peut apprécier la proportion (M. Péligot).

Nous donnerons ici la composition chimique de la betterave :

Eau		83,5
Sucre		10,5
Cellulose		0,8
Albumine, caséine et autres matières neutres azotées	1,5	5,2
Acide malique, substance gommeuse ; matières azotées ; matières grasses, aromatiques et colorantes ; huile essentielle, chlorophylle, malamide ; oxalate et phosphate de chaux ; phosphate de magnésie ; chlorhydrate d'ammoniaque ; silicate, azotate, sulfate et oxalate de potasse ; oxalate de soude ; chlorure de sodium et de potassium ; pectates et pectinates de chaux, de potasse et de soude ; soufre, silice, oxyde de fer, etc.	3,7	
		100,0

(M. Payen.)

Les betteraves, retirées des silos ou des magasins, sont privées de leur collet et de leurs spongioles ; on les passe ensuite au *débourdeur*, qui est formé de douves espacées de 3 à 4 centimètres, plongeant en partie dans une cuve remplie d'eau. Le cylindre est incliné de manière que, par le mouvement de rotation qu'on lui communique, les betteraves puissent le parcourir en entier en abandonnant la terre dont elles sont imprégnées.

Les betteraves, nettoyées, sont soumises au râpage au moyen d'une râpe ou cylindre armé de scies. La pulpe qui en résulte est soumise à l'action de presses hydrauliques ; après avoir été pressée, elle contient encore 15 à 20 pour 100 de jus. Comme le jus de betterave fermente facilement, le pressage doit être fait avec autant de rapidité que possible.

L'extraction du jus par un lavage méthodique a été souvent essayée et

n'a pas donné de bons résultats. Ce procédé a l'inconvénient grave d'introduire dans le jus une nouvelle quantité d'eau et de rendre par conséquent l'évaporation du jus plus longue.

Le traitement du jus comprend six opérations différentes, qui sont : la *défécation*, — *première filtration sur le noir en grains*, — *première évaporation*, — *deuxième filtration sur le noir*, — *cuite*, — *cristallisation*. (pl. XLVIII.)

La défécation a pour but d'enlever les acides, l'albumine et la matière visqueuse, qui empêchent la cristallisation et altèrent le sucre.

Les chaudières à déféquer sont formées par une partie cylindrique terminée par une portion de sphère; elles ont un double fond de cuivre dans lequel on fait arriver de la vapeur à haute pression.

Le jus est amené rapidement à la température de 60°. On y ajoute alors environ 50 grammes de chaux par hectolitre de jus ; la chaux doit être éteinte et mise en bouillie. On porte la liqueur à ébullition : il se forme une écume qui se rassemble sous forme d'un chapeau plus ou moins consistant à la surface du liquide ; une autre partie du précipité gagne le fond du liquide. La chaux, en réagissant sur les sels ammoniacaux, dégage de l'ammoniaque. On laisse déposer la liqueur et on la jette sur des filtres à noir : cette opération se fait toujours sur un *filtre Dumont*, ou filtre au noir en grains, qui se compose d'une boîte de cuivre, portant un faux fond percé de trous ; on met sur ce faux fond une toile humide, et l'on remplit le filtre de noir en grains bien tassé ; on place dessus une toile recouverte d'une plaque percée. Ce filtre a rendu d'immenses services à la fabrication du sucre de betterave. Le jus, en passant sur le filtre Dumont, se décolore et se clarifie. Depuis quelques années, on a remplacé les boîtes de cuivre par des boîtes de fonte qui contiennent jusqu'à 40 hectolitres de jus. On soumet le jus filtré et décoloré à une première évaporation. Cette opération se faisait autrefois à feu nu. On altérait, dans ce cas, une grande proportion de sucre. On a fait pendant longtemps l'évaporation avec de la vapeur non comprimée ; l'évaporation par conséquent était lente et le sucre se transformait en grande partie en glucose : on emploie maintenant la vapeur à haute pression. L'évaporation se fait ordinairement à l'air libre : dans quelques cas, on fait intervenir l'action du vide pour hâter l'évaporation.

Lorsque le jus est évaporé, on le fait passer une seconde fois sur le filtre Dumont pour le décolorer de nouveau et le débarrasser des matières qui se sont déposées pendant l'évaporation, et l'on procède à la seconde évaporation ou à la *cuite*.

La cuite s'exécute à l'air libre, ou mieux au moyen du vide qui est produit par une pompe aspirante ou par la condensation de la vapeur qui traverse des cylindres réfrigérants. Ces cylindres sont rafraîchis or-

dinairement avec du jus qui s'échauffe ainsi et éprouve une première évaporation (pl. XLIX).

On filtre alors une première fois sur les filtres Taylor, qui ont pour but de séparer les matières qui sont en suspension dans le liquide. Ces filtres sont formés par de grands sacs de 50 centimètres de largeur sur 1 mètre de longueur. Ils sont enfermés dans un fourreau de toile, de 18 centimètres de largeur, qui fait plisser le sac.

On passe ensuite la liqueur sur les filtres Dumont pour la décolorer, et l'on procède à la *cuite*, qui ne doit jamais se faire à feu nu. Les appareils à cuire dans le vide ont toujours la préférence. La cuite se fait entre 112° et 115°, et le sirop cuit doit marquer 43° à l'aréomètre de Baumé.

On s'assure de la cuite en prenant sur une écumoire une goutte de sirop, en la comprimant entre le pouce et l'index et en écartant vivement les deux doigts ; le sirop refroidi forme une espèce de filet : on juge du point de cuisson à la longueur de ce filet et au crochet qu'il forme au point où il se rompt. Ces caractères, appelés *preuve au filet*, indiquent que la cuisson est à son terme. On reconnaît plus généralement le degré de la cuite en soufflant vivement sur une écumoire qu'on vient de plonger dans le sirop : si le sirop est suffisamment cuit, l'air froid en détache un grand nombre de bulles persistantes qui se concrètent sous forme de plumes ; de là l'expression de *preuve au soufflé*, *preuve à la plume*.

Lorsque le sirop est cuit, on le verse dans une chaudière appelée *rafraîchissoir*, où la cristallisation se manifeste, avec l'abaissement de la température, par une croûte qui apparaît à la surface du sirop ; on la brise pour la répartir dans tout le liquide et déterminer une cristallisation générale et uniforme.

Lorsque le sirop a perdu sa transparence par suite de la formation des cristaux, on le verse dans de grands moules coniques de terre ou de tôle galvanisée, ou dans des vases rectangulaires d'une grande capacité.

Après plusieurs jours, lorsque la cristallisation est opérée, on pose la forme sur un pot ou mieux au-dessus de rigoles métalliques ; on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop qui n'a pas cristallisé, et, lorsque l'écoulement a cessé, on enlève le sucre pour le livrer au raffineur sous le nom de *sucre brut*.

Le sirop écoulé contient encore du sucre cristallisable ; mais l'évaporation qu'il doit subir demande les plus grandes précautions. Le sirop épuisé autant que possible par plusieurs recuites et cristallisations successives, ramené à la densité de 35°, est livré sous le nom de *mélasse* aux distillateurs.

Lorsqu'on veut obtenir un sucre d'une plus grande blancheur, on lui fait subir, avant de le livrer aux raffineries, l'opération du *clairçage*, qui consiste à laver le sucre avec des sirops assez denses pour ne dissoudre

que les corps étrangers, sans toucher au sucre même d'une manière sensible.

On divise la base du pain de sucre en la grattant, on l'arrose avec de la *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33°. On réitère cette opération suivant le degré de blancheur qu'on veut obtenir, et après le temps suffisant pour l'égouttage, on obtient un sucre plus blanc et plus sec que toute espèce de sucre brut.

Divers moyens ont été tentés pour débarrasser le sucre de betterave, après sa défécation, de la chaux qu'il contient. On a successivement essayé l'alun, le sulfate d'alumine, l'oxalate d'alumine, l'acide pectique, les acides stéarique et oléique, et plusieurs autres réactifs dont les combinaisons avec la chaux sont insolubles. Tous ces procédés ont été abandonnés : il n'est pas d'ailleurs démontré que la chaux, dans les conditions habituelles de la fabrication, soit une cause d'altération du sucre. On a tout lieu de croire, au contraire, qu'elle prévient des causes de destruction du sucre en saturant les acides qui pourraient se former dans le cours du travail. Une dissolution de sucrate de chaux abandonnée à elle-même pendant dix ans a donné un sucre blanc, très dur, et d'une cuite facile. (M. Kuhlmann.)

D'un autre côté, les diverses matières qu'on a proposé de substituer au noir animal pour décolorer le sucre n'ont pas donné de bons résultats, de sorte que le sucre de betterave, avant d'être livré aux raffineries, ne subit aujourd'hui, partout ou presque partout, que l'action de la chaux et celle du noir animal.

FABRICATION DU SUCRE DE CANNE.

La canne de la Martinique est formée de :

Eau	72,1
Sucre	18,0
Ligneux	9,9

La canne contient donc 10 pour 100 de ligneux et 90 pour 100 de jus.

D'après les nouvelles recherches de M. Casaseca, la canne créole de Cuba contient :

Eau	77,8
Sucre et autres matières solubles	16,2
Ligneux	6,0
	100,0

Suivant le même chimiste, il existe toujours, dans la canne propre à être passée au moulin, un rapport constant entre le ligneux et le sucre,

et le seul corps variable est l'eau ; d'où l'on peut conclure que, dans une quantité donnée de canne parfaitement sèche, il y a une proportion de sucre invariable. Cette observation importante ne s'applique qu'à la même espèce de canne à sucre.

Les procédés d'extraction sont très défectueux, et ne donnent environ que la moitié du sucre contenu dans la canne.

Cette perte énorme tient à trois causes : 1° à l'insuffisance des procédés de pressage au moyen desquels on n'extrait souvent que la moitié du jus de la canne ; 2° à la lenteur des opérations qui permet aux fermentations visqueuse et acide de se produire dans le jus ; 3° au mauvais emploi des mélasses qui ne sont jamais recuites et qui retiennent beaucoup de sucre.

Pour extraire le jus de la canne, on faisait passer successivement les cannes entre des cylindres verticaux (pl. LI). Aux cylindres verticaux on a substitué des cylindres horizontaux placés dans un bâti de fonte très solide, avec armature de fer forgé, qui pressent plus énergiquement et qui ont porté de 50 à 55, puis à 60 et même à 65 kilogrammes, la quantité de jus extraite de 100 kilogrammes de canne.

On pourrait augmenter le rendement en jus dans la fabrication du sucre de canne, en employant des moulins à cinq cylindres. Les cannes seraient alors soumises à quatre pressions successives ; on extrairait en outre une portion du jus par endosmose, en injectant de la vapeur mêlée de gouttelettes d'eau sur les cannes avant qu'elles parvinssent à la dernière paire de cylindres (Payen). Ces dispositions ont été appliquées par M. Nilus, puis par MM. Derosne et Cail, et elles ont produit les effets attendus ; mais la complication un peu plus grande des presses semble devoir y faire renoncer.

Le jus ou *vesou* ainsi obtenu est dirigé successivement dans une série de cinq chaudières appelées *équipages;* ces chaudières sont chauffées avec les cannes exprimées et sèches (*bagasse*). La plus grande chaudière est destinée à la défécation, qui s'opère avec une très petite proportion de chaux éteinte que l'on délaie dans le vesou. La température du vesou est portée à 45° ou 50° qu'on maintient jusqu'au moment où le liquide est près d'entrer en ébullition. On le voit alors s'éclaircir ; il se forme à sa surface une écume ferme, épaisse, à travers laquelle apparaît le jus clarifié ; on enlève avec une large écumoire l'écume qui se forme à partir de ce moment jusqu'à ce que le vesou soit près d'entrer en ébullition. Le suc déféqué est transporté à bras dans les trois chaudières qui suivent, où il est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint la densité de 30° (aréomètre Baumé).

Ce mode de traitement est défectueux. Il se passe d'abord plusieurs heures entre l'extraction du jus et sa défécation ; la température des colonies étant assez élevée, on ne peut éviter la fermentation qui détruit

déjà une certaine quantité de sucre ; de plus, le transvasement du sucre à bras occasionne une grande perte de temps. Le mode d'enlever les écumes est encore défectueux ; car avec elles on enlève une portion du jus ; enfin cette longue ébullition à feu nu, dans trois chaudières, altère nécessairement le sucre. On a évité dans plusieurs habitations ces inconvénients, en remplaçant les anciens équipages par des chaudières à bascule posées en gradins, chauffées par un seul foyer placé sous la chaudière de cuite, et dont la flamme passe successivement sous les quatre autres chaudières.

Le sirop à 30° vient se rendre enfin dans la *batterie* (c'est le nom donné à la dernière chaudière) : là on le cuit à la *plume*, puis on le reçoit dans des *bacs* ou cristallisoirs, percés de trous bouchés avec des chevilles. On brise la croûte cristalline qui se forme pour la répartir également dans la masse, et lorsque les cristallisoirs sont refroidis, on débouche les trous pour donner issue au sirop : après un égouttage suffisant, on retire le sucre des bacs, on l'expose pendant quelque temps à l'air pour le sécher, et on l'enferme dans des tonneaux pour l'expédier en Europe.

L'application du vide à l'évaporation du jus de la canne est venue apporter d'heureuses améliorations à la fabrication du sucre ; mais lorsque les colons, ainsi que quelques-uns commencent à le faire, auront appliqué à l'extraction du sucre de canne les perfectionnements que nous venons d'indiquer et qui sont adoptés par la fabrication indigène, ils feront certainement à la fabrication du sucre en Europe une concurrence qu'elle ne pourra supporter qu'en redoublant de zèle, d'habileté, et qu'en apportant, dans la culture de la betterave et dans les procédés de fabrication, cette intelligence qui l'a fait triompher jusqu'à présent des obstacles qu'elle avait d'abord rencontrés.

Les résidus de la fabrication du sucre de canne sont utilisés de différentes manières. Les écumes servent d'engrais, la bagasse est employée comme combustible, et la mélasse, fermentée et distillée, donne du *rhum*, du *tafia*, de l'*alcool* ou les liqueurs sucrées ou aromatisées dites *liqueurs des Iles*.

Sucre d'érable. — On retire, dans quelques provinces des États-Unis, du sucre cristallisable de l'érable à sucre (*Acer saccharinum*) au moyen de trous pratiqués dans l'arbre ; des petits tuyaux de sureau placés dans ces trous amènent la séve sucrée dans des baquets qu'on verse dans les chaudières élevées sur place pour concentrer la séve. On ne s'occupe pas du raffinage de ce sucre, qui est consommé dans le pays même, à l'état de sucre brut : ce sucre est agréable et ne diffère pas du bon sucre de canne brut.

RAFFINAGE DU SUCRE.

Le sucre provenant de la canne ou de la betterave ne peut pas être, en général, versé tout de suite dans la circulation : il faut le raffiner, c'est-à-dire le débarrasser des matières étrangères qu'il contient et dont le poids s'élève, en général, y compris l'humidité, à 10 ou 15 pour 100 du poids du sucre. Ces matières étrangères sont : de l'eau, du sable, de la terre, des débris organiques, des matières colorantes et odorantes, du sucre incristallisable, et quelques sels à bases de chaux, de potasse, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. L'eau forme toutefois la plus grande partie des corps étrangers au sucre brut ; et il est rare que le poids de toutes les autres substances réunies s'élève au delà de 3 à 4 centièmes. La composition des mélasses donne l'indication des matières contenues dans les sucres bruts ou *cassonade* de canne. Les mélasses de betterave, quoique d'une saveur moins agréable que celle de canne, présentent à peu près la même composition.

12 kilogrammes de *mélasse de canne* contiennent :

Sucre.	7,561
Acétate de potasse.	0,209,30
Chlorure de potassium.	0,114,60
Sulfate de potasse.	0,085,50
Matières mucilagineuses.	0,076,30
Phosphate de chaux.	0,052
Substances azotées.	0,050
Silice.	0,023,90
Acétate de chaux	0,016,20
Phosphate de cuivre.	0,000,20
Eau.	1,800
Glucose et sucre incristallisable . . .	1,561

(M. PAYEN.)

La première opération du raffinage est la *fonte du sucre*, c'est-à-dire sa dissolution : elle se fait dans une grande chaudière chauffée à la vapeur libre ; on clarifie ensuite le sirop en y ajoutant 3 à 4 pour 100 de noir fin et une petite quantité de matière albumineuse (sang, blanc d'œuf). La liqueur est portée à l'ébullition au moyen de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur ; l'albumine, en se coagulant, rassemble le noir et clarifie complétement le sirop (pl. L).

Le sirop décoloré est dirigé dans des chaudières à vapeur munies d'appareils à produire le vide, pour y être évaporé le plus promptement possible ; de ces chaudières, il est porté dans des cristallisoirs métalliques.

Lorsque les cristaux commencent à se former, on les détache des parois des cristallisoirs avec un grand *mouveron* de bois, sans les briser : on

recommence trois fois cette opération, puis on procède au remplissage des formes, qui sont placées dans une pièce à la température de 25° à 30°. Le sirop ne tarde pas à se recouvrir d'une croûte cristallisée qu'on brise à plusieurs reprises au moyen d'un instrument de bois.

Au bout de quinze à vingt heures de repos, les formes sont transportées dans une autre pièce où elles doivent s'égoutter, après avoir été placées sur un faux plancher troué sur lequel sont établies des rigoles doublées de zinc qui reçoivent le sirop de toutes les formes pour le conduire dans un réservoir commun.

Lorsque l'*égouttage* est terminé, ce qu'on reconnaît en *lochant* les pains, c'est-à-dire en frappant la base de la forme contre un corps dur pour en faire sortir le pain qu'on reçoit dans la main, on procède au premier *terrage*.

Le *terrage* est fondé sur le même principe que la purification du salpêtre au moyen d'une eau saturée d'azotate de potasse pur. Il consiste à traiter le sucre encore impur par un sirop de sucre pur dans un état de concentration tel, qu'il ne puisse plus dissoudre de sucre et qu'il exerce exclusivement son action sur les matières étrangères contenues dans le sucre brut. Le terrage ne diffère donc du clairçage que par une disposition particulière des vases dans lesquels ces deux opérations sont exécutées.

Dans le terrage, le sucre en forme est recouvert d'une couche d'argile délayée dans l'eau, de l'épaisseur d'environ un centimètre. Cette argile abandonne peu à peu l'eau qu'elle contenait; celle-ci dissout la couche de sucre en poudre placée sur la *vergeoise*. Le sirop qui en résulte parcourt toute la masse en entraînant la mélasse qui colorait le sucre brut. Un seul terrage ne suffit pas pour blanchir le sucre brut de betterave : on est obligé de terrer jusqu'à trois ou quatre fois. On juge que la purification est terminée lorsque l'argile, à peu près desséchée, peut s'enlever d'une seule pièce.

Le premier terrage dure environ dix jours ; on l'exécute dans une pièce non chauffée. Le second terrage dure sept ou huit jours. Ces deux terrages suffisent lorsque les premières opérations du raffinage ont été exécutées avec soin. On doit avoir la précaution de n'employer dans le terrage que les argiles non calcaires et qui ne retiennent ni sulfure ni sulfate de fer. Après quelques jours de conservation dans les formes et d'exposition à l'air, les pains sont transportés dans une étuve où s'opère leur complète dessiccation. Quant aux sirops provenant de ces différentes opérations, on leur fait subir de nouvelles cuissons qui donnent des sucres de deuxième qualité appelés *lumps*, *bâtardes*, *vergeoises*.

Dans un assez grand nombre d'usines, le sucre brut, avant d'être livré au raffinage, est soumis à l'opération du *clairçage*, qui consiste à le laver directement avec une *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant

33° à l'aréomètre. Ce clairçage se fait ordinairement dans des caisses rectangulaires, dont le fond est garni d'un tissu métallique et dans lesquelles le sucre en poudre ou en petits cristaux reçoit de la clairce de plus en plus blanche. Il est ainsi amené à un état de décoloration et de pureté qui permet de préparer immédiatement des pains de sucre bien blancs, en refondant les produits et les filtrant sur du gros noir avant la nouvelle cuisson.

L'opération du clairçage, telle qu'elle vient d'être indiquée, a été remplacée, à Famars, dans la fabrique de MM. Harpignies et Blanquet, par un procédé extrêmement ingénieux qu'on peut considérer comme le plus beau perfectionnement dont la fabrication du sucre ait été depuis longtemps l'objet. Ce procédé consiste à utiliser la force centrifuge pour l'expulsion des sirops et des clairces avec lesquels les sucres sont mêlés. Il permet de remplacer le clairçage et le raffinage ordinaire du sucre, qui dure environ un mois, par une opération qui n'exige que quelques minutes.

L'appareil dans lequel la force centrifuge est utilisée pour purifier le sucre est analogue à celui connu sous le nom d'*hydro-extracteur*, et qui est en usage dans les blanchisseries pour commencer la dessiccation des toiles. Lorsqu'on introduit dans cet appareil, dont les parois latérales sont formées d'un tissu métallique très solide, du sucre brut mis en pâte liquide avec de la clairce à une température de 60°, la masse pâteuse, soumise aux effets d'une rotation excessivement rapide, s'élève contre les parois latérales du cylindre, et laisse échapper à travers le tissu métallique la partie liquide dont l'écoulement est convenablement ménagé.

Dès que le sucre est ainsi purifié, sans arrêter le mouvement de l'appareil, on verse dans le fond du tambour de la clairce nouvelle plus blanche que la première, et bientôt cette clairce pénètre uniformément à travers le sucre. Enfin une nouvelle addition de clairce bien blanche sert à laver le sucre de la même manière. Les clairces expulsées sont réunies et rentrent dans le cours de la fabrication du sucre.

Sucre royal. — On donne le nom de sucre royal à du sucre parfaitement blanc, et en cristaux brillants, qu'on obtient en soumettant à une nouvelle clarification au blanc d'œuf, au noir et à deux terrages, des pains de sucre qui sont déjà d'une belle qualité.

Sucre tapé. — Pour obtenir le sucre tapé, on remplit de lumps terrés en poudre, et légèrement humides, des formes de bronze dans lesquelles le sucre se tasse au moyen de trois chutes réitérées sur la tête arrondie de cette forme : le pain a pris alors assez de corps pour être loché et étuvé.

Il est évident que le sucre tapé est loin d'avoir la qualité du sucre en pain raffiné. Pour l'obtenir, on emploie en effet du sucre de deuxième

qualité; il donne des dissolutions sensiblement colorées : aussi il a dans le commerce une valeur moindre que le sucre en pain raffiné.

Sucre candi. — C'est avec du sirop de différentes nuances qu'on obtient les trois espèces de sucre candi, blanc, blond et brun, qu'on livre à la consommation ; le sirop pour le premier sucre doit avoir la preuve de la grande plume ; pour le second celle de la plume, et pour le troisième il doit être cuit au petit soufflé seulement.

Amenés à ce point de cuisson, les sirops sont versés dans des vases de cuivre de la contenance de 10 à 12 litres, en forme de cône ou de pyramide équilatérale tronquée : on a tendu dans les vases des fils destinés à recevoir des cristaux qui s'y attachent et qui forment des filets qu'on préfère assez généralement aux cristaux des parois. Ces vases placés d'avance dans une étuve où on les emplit, y sont maintenus pendant huit jours à une température de 75° qui détermine l'évaporation du sirop et par suite la formation des cristaux. On retire les cristallisoirs, on brise un des coins de la croûte cristalline qui les recouvre ; on décante l'eau mère ; on met les cristaux à égoutter ; on plonge pendant quelques instants les vases dans l'eau bouillante, et par un léger choc on détache le sucre candi qui présente la forme du vase où il a cristallisé. Ce sucre est ensuite desséché à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

Les sirops provenant de l'égouttage peuvent subir une nouvelle cuite et former encore du candi, lorsqu'ils ne sont pas trop colorés, comme ceux du candi brun ; si les sirops sont trop colorés, on les *sable*, c'est-à-dire qu'on rapproche les sirops jusqu'au point où le sucre peut avoir perdu la presque totalité de son eau de cristallisation. On retire alors le vase du feu ; on agite vivement avec une spatule de bois, et l'on obtient ainsi un sucre sablé brun qu'on emploie dans la fabrication du chocolat commun.

Sucre d'orge, sucre de pomme. — On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge*, *sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtemps on ne fait plus entrer ni orge, ni pomme. Ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent ; après quelques jours de préparation, il *tourne* et devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant avec une grande promptitude dans l'eau froide : si le sucre a atteint son point de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre à bords légèrement huilés, et lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation ; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons une dimension uniforme.

Le sucre qu'on vend sous le nom de *sucre de pomme* est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

EMPLOI DES MÉLASSES.

Les mélasses sont, en général, soumises à la fermentation et servent à préparer de l'alcool : 2500 kilogrammes de mélasse peuvent fournir 1200 litres d'alcool à 93°. Les mélasses des colonies contiennent en général 45 pour 100 de sucre de canne et 22 pour 100 de glucose.

Pour faire fermenter les mélasses, on commence par les étendre de dix fois leur poids d'eau ; on les sature par l'acide sulfurique ; on élève la température du liquide à 25°, puis on y ajoute de la levûre de bière.

On tire souvent parti du résidu salin que laissent les mélasses. M. Dubrunfaut a reconnu, en effet, que 100 kilogrammes de mélasse laissent 12 kilogrammes de résidu riche en alcalis. Ce résidu est formé de 11 parties de sulfate de potasse, 17 parties de chlorure de potassium, 45 parties de carbonate de potasse, et 34 parties de carbonate de soude.

CARACTÈRES QUI DISTINGUENT LES SUCRES BRUTS DE LA CANNE DES SUCRES BRUTS DE LA BETTERAVE.

Le jus de canne et le jus de betterave présentent une différence notable de saveur, due aux substances étrangères propres au suc de chacune de ces plantes. Le traitement manufacturier par lequel on extrait le sucre altère ces jus et augmente la différence qui existait entre le produit de la canne et celui de la betterave : le jus de canne reste aromatique et sucré, tandis que celui de la betterave acquiert une saveur âcre et une odeur désagréable.

Les sucres bruts diffèrent donc essentiellement, au lieu que les sucres blancs et complétement épurés présentent une identité parfaite.

ANALYSE DES SUCRES.

Procédé de M. Barreswil.

M. Barreswil emploie dans l'essai des sucres un procédé qui repose sur deux faits bien connus dans la science : l'un, observé par M. Becquerel, est la réduction à l'état de protoxyde du bi-oxyde de cuivre en dissolution dans la potasse à l'aide d'une matière organique, réduction qui s'opère sous l'influence du glucose, tandis qu'elle ne s'opère pas sous l'influence du sucre de canne ; l'autre fait est la conversion du sucre de canne en glucose par l'action des acides minéraux.

M. Barreswil prépare une dissolution alcaline de cuivre à l'aide de

l'acide tartrique; c'est avec cette liqueur normale qu'il compare les deux sucres et qu'il peut déterminer la quantité de sucre existant dans une dissolution.

Pour reconnaître les deux espèces de sucre ou pour constater dans le sucre de canne la présence du glucose, on introduit dans deux éprouvettes contenant du liquide d'épreuve, quelques gouttes de la liqueur à essayer et un peu d'eau; on chauffe, et si la liqueur renferme une petite quantité de glucose, on voit apparaître un nuage jaune de protoxyde de cuivre; mais il se forme une quantité assez considérable d'oxydule de cuivre rouge, si le glucose est abondant.

On peut ainsi reconnaître la présence du sucre de raisin en opérant sur 2 à 3 centimètres cubes d'une liqueur renfermant par litre le jus d'un grain de raisin.

Il est facile de constater la présence du sucre dans l'urine des diabétiques à l'aide de ce réactif. Toutefois il est bon d'observer que l'acide urique ayant la propriété de réduire l'oxyde de cuivre comme le sucre de diabète, il est utile d'éliminer l'acide urique à l'aide de l'acétate de plomb basique dont on enlève l'excès par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble.

La quantité d'oxyde de cuivre réduit étant proportionnelle à la quantité de glucose, on comprend qu'il soit possible de déterminer la proportion du sucre de canne renfermée dans un jus sucré; il suffit pour cela de rendre celui-ci apte à réagir sur la solution de cuivre : on y arrive en ajoutant à la dissolution sucrée de l'acide chlorhydrique (1/40 du volume environ), et l'on fait bouillir pendant une ou deux minutes la dissolution.

L'opération se fait comme un essai alcalimétrique. On verse la liqueur d'épreuve dans une capsule (50 centimètres cubes), on porte à une température voisine de l'ébullition, puis à l'aide d'une burette on ajoute le liquide sucré modifié par l'acide. Lorsqu'une goutte de liquide sucré, tombée dans la liqueur d'épreuve, ne fait plus apparaître de précipité, l'opération est terminée.

Le titre de la liqueur d'épreuve est déterminé par une opération préalable à l'aide d'une solution de sucre pur (10 grammes pour 1 litre) modifié par un acide. Le mélange de deux sucres nécessite deux opérations : dans la première, on détermine la quantité de glucose contenue dans le sucre en nature; dans la seconde, on opère sur le sucre modifié par un acide. Le sucre passe à l'état de glucose, qui vient s'ajouter à celui qui existe déjà dans la liqueur. En retranchant le premier résultat du second, on détermine la proportion de sucre de canne. Pour préparer la liqueur saccharimétrique, on prend 50 grammes de crème de tartre pulvérisée, on ajoute 1/3 de litre d'eau et 40 grammes de carbonate de soude; on fait dissoudre et l'on fait bouillir. Dans ce

mélange, on introduit 30 grammes de sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir, et l'on met en dernier lieu 40 grammes de potasse à la chaux dissoute dans 1/4 de litre d'eau; on ajoute de l'eau de manière à faire environ 1 litre et l'on fait bouillir de nouveau. Cette liqueur se conserve très bien dans un endroit obscur; on peut la renfermer dans un flacon violet; elle est du reste très peu altérable à l'air.

Procédé de M. Payen.

M. Payen a proposé un mode d'analyse des sucres applicable seulement aux sucres solides: ce procédé est fondé sur la propriété que possède l'alcool saturé de sucre de ne plus dissoudre de sucre pur, si l'on n'élève pas la température, mais de dissoudre facilement la mélasse.

On prend un échantillon moyen du sucre à essayer, on le divise légèrement dans un mortier pour rompre les agglomérations sans briser les cristaux; on en pèse 10 grammes que l'on introduit dans un tube de 15 millimètres environ de diamètre et de 30 centimètres de longueur; on ajoute environ 10 centimètres cubes d'alcool anhydre pour enlever les 3 à 5 centièmes d'eau que contiennent les sucres bruts; on agite, on laisse déposer et l'on décante. On verse ensuite dans le tube environ 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve qui se prépare de la manière suivante: à un litre d'alcool à 85°, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide acétique à 7° ou 8°, puis on fait dissoudre dans la liqueur 50 grammes de sucre blanc, sec et pulvérisé. Cette quantité est celle qui sature la liqueur à la température de 15°; mais afin qu'elle reste saturée dans les changements de température, on suspend, dans toute la hauteur du vase qui la renferme, un double chapelet de cristaux de sucre candi blanc. La liqueur ainsi saturée peut dissoudre le sucre incristallisable et la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux; mais elle ne dissout plus le sucre cristallisable, puisqu'elle en est saturée.

Après avoir ajouté 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve dans le tube, on agite, on laisse reposer, et dès que le liquide est clair, on le décante; on ajoute une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve égale à la première, on agite, on laisse reposer et l'on décante encore. Deux ou trois lavages suffisent ordinairement pour épurer le sucre cristallisé; on fait un dernier lavage avec de l'alcool à 96° pour enlever tout le liquide saturé de sucre interposé entre les cristaux. On recueille alors le sucre sur un filtre, on le dessèche et on le pèse. La différence entre le poids primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique l'eau et les substances solubles étrangères qui accompagnaient le sucre brut.

Procédé de M. Péligot.

M. Péligot emploie un procédé saccharimétrique qui est fondé, d'une part, sur l'action essentiellement différente que les alcalis exercent sur le sucre ordinaire (de canne ou de betterave) et le glucose (sucre d'amidon, de raisin, de fruits, de diabète), et de l'autre sur la décomposition du sucrate de chaux par l'acide sulfurique.

L'alcali dont il se sert est la chaux, qui forme, comme on le sait, avec le sucre, un composé ayant pour formule $(CaO)^3,(C^{12}H^{11}O^{11})^2$.

Pour faire l'essai d'un sucre brut, on pèse 10 grammes de ce sucre et on les fait dissoudre dans 75 centimètres cubes d'eau ; on ajoute peu à peu à cette dissolution 10 grammes de chaux éteinte et tamisée ; on broie pendant huit à dix minutes et l'on jette sur un filtre pour séparer l'excès de chaux. On prend ensuite avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de sucrate de chaux ; on les étend de 2 à 3 décilitres d'eau, et l'on verse dans cette liqueur quelques gouttes de teinture bleue de tournesol, puis on la sature exactement avec une solution titrée d'acide sulfurique. Cette liqueur d'épreuve contient, par litre, 21 grammes d'acide sulfurique monohydraté. 1 litre de cette liqueur sature la quantité de chaux qui est dissoute par 50 grammes de sucre.

Pour verser la liqueur d'épreuve dans la dissolution alcaline, on se sert d'une burette graduée; on laisse tomber goutte à goutte cette liqueur et l'on agite sans cesse, jusqu'à ce que la teinte bleue vire au rouge sous l'influence des dernières gouttes de la liqueur d'épreuve. En lisant sur les divisions de la burette la quantité d'acide normal qu'il a fallu employer pour atteindre ce point de saturation, on a la quantité de chaux, et, par suite, la quantité de sucre contenue dans la dissolution de sucrate de chaux : on connaît le volume total de cette dissolution au moyen de la table dressée par M. Payen pour apprécier les volumes fournis par des poids déterminés de sucre et d'eau.

SACCHARIMÉTRIE OPTIQUE.

Parmi les différents moyens qui ont été proposés pour constater la quantité de sucre réel et cristallisable que contiennent les substances saccharifères, le plus prompt et le plus précis est celui qui a pour base l'action des dissolutions saccharines sur la lumière polarisée. C'est à M. Biot que l'on est redevable de ce nouveau mode d'analyse.

M. Clerget, prenant pour base les travaux de M. Biot, a proposé une méthode d'analyse entièrement pratique, et qu'il a rendue d'une exacti-

tude rigoureuse en écartant des causes de perturbation non aperçues ou non surmontées jusqu'alors.

M. Soleil a construit un instrument de polarisation spécialement combiné pour les observations saccharimétriques, et c'est de cet instrument que M. Clerget fait usage. Tout en renvoyant aux traités de physique pour l'explication des phénomènes généraux de la polarisation de la lumière, nous plaçons ici la description donnée par M. Clerget du saccharimètre de M. Soleil (pl. LII).

Deux parties tubulaires T T′ et T″T‴ (fig. 1 et 1 *bis*) constituent le corps principal de l'appareil.

La lumière employée pour l'observation, et qui peut être indifféremment la lumière naturelle du ciel ou celle d'une lampe, entre en *o* par une ouverture circulaire d'environ 3 millimètres de diamètre ; elle traverse dans la partie T T′ d'abord un prisme polariseur sensiblement achromatisé (1) placé en *p*, et reproduit séparément par la figure 2, puis en *p′* une plaque de quartz, dite à double rotation, vue de face (fig. 3). Cette plaque est composée de deux demi-disques d'égale épaisseur, soit de 3^{mm},75 (2), soit du double, 7^{mm},50, taillés perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Les demi-disques sont entre eux de pouvoirs rotatoires inverses, c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de polarisation, l'un, *g*, de droite à gauche, l'autre, *d*, de gauche à droite.

Parvenue à la partie T″T‴, la lumière rencontre en *p″* une plaque de quartz à rotation simple, soit à gauche, soit à droite, ce qui est indifférent, et d'une épaisseur arbitraire.

Après avoir franchi cette plaque, elle traverse en *l l′* deux lames prismatiques, de quartz aussi, douées toutes deux d'un même pouvoir rotatoire, mais de signe contraire à celui de la plaque *p″* qui les précède. Ces deux lames, dont la figure 4 donne en grand la coupe longitudinale et les positions respectives, sont ajustées dans une coulisse, de manière à pouvoir glisser l'une devant l'autre, de gauche à droite et de droite à gauche, en conservant le parallélisme de leurs faces homologues *f f′*, qui sont perpendiculaires à l'axe de cristallisation, de telle sorte qu'à raison de leur forme et de leur opposition de base à sommet, on fait varier à

(1) Des deux images données par ce prisme, l'une, au moyen de l'amplitude suffisante de l'angle réfringent et d'un diaphragme convenablement distancé, est rejetée hors du champ de la vision, et il ne passe que la seconde image, qui est l'image ordinaire.

(2) Une lame de quartz de cette épaisseur, ou de ses multiples, donne une dispersion des plans de polarisation qui, lorsqu'on fait usage de la lumière blanche, et que les sections principales du prisme polariseur et du prisme analyseur dont il va être question sont parallèles, correspond à la teinte *violet pâle*, nommée par M. Biot teinte sensible ou de passage.

volonté la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon de lumière polarisé $r r'$. Ce mouvement des lames s'opère au moyen d'une double crémaillère taillée sur les montures de cuivre dont elles sont garnies et d'un pignon correspondant au bouton B (fig. 1). Enfin le rayon traverse en a (fig. 1) un prisme biréfringent, dit *analyseur*, et l'instrument se termine par une lunette de Galilée L, qui est destinée à rendre, au moyen de son pointé, la vision distincte, quel que soit le foyer de la vue de l'observateur. Il est, du reste, à remarquer que le prisme a est placé de telle sorte, relativement à un diaphragme de la lunette L, que le passage de l'une des deux images qu'il produit est intercepté, comme cela a lieu pour le prisme polariseur p, et qu'il ne reste dans le champ de l'instrument que l'image, soit ordinaire, soit extraordinaire, suivant que la plaque à double rotation est d'une épaisseur de 3^{mm},75 ou de 7^{mm},50.

Il résulte de cette construction qu'en plaçant l'œil près de l'oculaire de la lunette, l'ouverture o présente l'apparence d'un disque lumineux traversé par une ligne médiane et verticale produite par la jonction $j j'$ des deux quartz placés en p' (fig. 1) et qui composent la plaque à double rotation (fig. 3). D'ailleurs, dans cet état normal de l'instrument, la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques $l l'$ est égale à l'épaisseur de la plaque à rotation simple p'', et le pouvoir de ces lames neutralise exactement celui de sens contraire de cette même plaque ; l'influence des deux quartz de la plaque à double rotation est alors seule sensible. Or, les pouvoirs rotatoires de ces quartz, bien que de sens inverses entre eux, étant de valeurs égales, ils déterminent une coloration uniforme des deux moitiés du disque, et cette coloration, en raison de la position donnée au prisme analyseur, est le violet.

Cependant si l'on vient à interposer en V (fig. 1) un tube (1) contenant un liquide doué aussi d'un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, l'uniformité de coloration entre les deux moitiés du disque lumineux (fig. 5) est détruite, et il arrive, par exemple, que la moitié m devient bleue, et que la moitié m' se colore en rouge pur. Cet effet est dû à ce que le pouvoir du liquide vient s'ajouter à celui de même sens de l'un

(1) Les tubes (fig. 7, 7 *bis*, 8 et 1 *bis*) dont on se sert pour contenir les liquides soumis à l'observation sont de cristal, à parois épaisses, et recouverts de cylindres de cuivre $c c'$, dans lesquels ils sont assujettis avec du mastic. Leur diamètre est environ intérieurement de 1 centimètre et extérieurement de 3 centimètres. Dressés avec soin sur chacune de leurs extrémités perpendiculairement à leur axe, ils se ferment au moyen de disques de verre $u u'$ à surfaces parallèles. On détermine l'adhérence de ces disques en graissant légèrement les épaisseurs du tube, et on les recouvre avec des viroles de cuivre $x x'$, que l'on visse avec force sur les cylindres $c c'$.

Les tubes sont simples (fig. 7) ou à tubulure latérale y (fig. 8). Les premiers ont

des deux quartz de la plaque à double rotation p', et affaiblit d'autant celui de sens opposé du second quartz. Mais, pour rendre de nouveau aux deux moitiés du disque leur teinte première et uniforme, il suffit de tourner le bouton B, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche, suivant le sens du pouvoir du liquide, puisque, par ce mouvement, on augmente ou l'on diminue sur le trajet du rayon la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques $l\,l'$, et que l'on oppose ainsi à l'influence du liquide, soit un excès du pouvoir de ces lames sur celui de la plaque fixe p'', soit un excès du pouvoir de cette plaque sur celui des lames.

D'ailleurs le sens de la déviation et l'épaisseur du quartz employé pour neutraliser l'effet du liquide se reconnaissent immédiatement au moyen d'une échelle, $e\,e'$ (fig. 6, 1 et 1 *bis*), à deux graduations inverses, partant du même zéro et d'un double vernier $v\,v'$. Cette échelle et ce vernier tracés sur les montures métalliques des lames éprouvent nécessairement un déplacement respectif qui suit celui des lames et qui indique la position relative de celles-ci, c'est-à-dire l'augmentation ou la diminution de la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon. Les espaces que marquent les doubles chiffres 1 et 2 placés, les uns à droite, les autres à gauche du zéro de l'échelle, correspondent chacun à une marche de 1 millimètre de quartz ; et comme ces mêmes espaces de 0 à 1 et de 1 à 2 sont partagés en 10 parties, et que chacune de ces parties, au moyen du vernier, se subdivise elle-même en 10, ce sont, en dernier résultat, des épaisseurs de 1 centième de millimètre que précise le vernier, et la sensibilité de l'instrument est telle que l'égalité des teintes qu'il s'agit de rendre semblables peut même être appréciée pour une demi-division du vernier, ou pour un demi-centième de millimètre de quartz.

En ayant égard au mode d'action des substances solubles qui dévient les plans de polarisation de la lumière, mode d'après lequel l'effet est toujours proportionnel au titre des dissolutions de ces substances et à l'étendue du trajet de rayon polarisé à travers le liquide, il sera facile de se rendre compte de l'emploi de l'instrument. On concevra que, sachant *à priori* qu'un mélange soumis à l'analyse ne contient qu'une substance active, le rapport préalablement connu du pouvoir rota-

20 *centimètres* de longueur et les seconds 22 *centimètres*. Ces derniers sont munis de supports $z\,z'$, destinés à maintenir la tubulure y dans une position verticale lorsqu'on les remplit par cette même tubulure. L'usage spécial de chacune de ces deux espèces de tubes sera expliqué dans l'exposé de la méthode.

Il est à remarquer qu'on a adapté aux tubes de 20 centimètres des viroles plus longues que celles des tubes de 22 centimètres, afin de conserver les mêmes dimensions extérieures.

toire de cette substance à celui du quartz pris comme unité de mesure (1) pourra servir à déterminer la quantité de cette même substance qui est mélangée aux autres principes inactifs, pourvu que l'observation soit faite en plaçant les liquides dans des tubes de longueurs déterminées.

Mais en outre, si parmi différentes substances actives réunies dans la même dissolution, une seule est de nature à changer, sous l'influence des circonstances déterminées où l'on placera le mélange, son pouvoir d'un sens et d'une intensité connus, contre un pouvoir d'un sens inverse et d'intensité égale ou proportionnelle, il sera encore évident que la différence que l'on remarquera entre les résultats d'une première observation qui précédera la réaction, et une seconde qui la suivra, exprimera également la quantité de la substance ainsi modifiée.

Or, le sucre cristallisable proprement dit ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est généralement dans l'une ou l'autre des deux conditions qui viennent d'être indiquées par rapport aux substances qui l'accompagnent dans les sucs naturels des végétaux et dans les produits commerciaux où l'on peut avoir intérêt à rechercher sa présence et à le doser.

Doué, à l'état de solution, d'un pouvoir rotatoire toujours de gauche à droite et d'une intensité constante, quelle que soit son origine, il se convertit par une réaction facile et prompte en sucre incristallisable à pouvoir inverse, tandis qu'aucune des substances avec lesquelles on le rencontre, notamment celles qui existent dans le jus de la canne, de la betterave, du maïs et de l'érable, et dans les sucres bruts et les mélasses, ne subit la même réaction.

Telles sont les données fondamentales de la méthode d'analyse dont nous avons à nous occuper ; mais avant de la décrire, il reste encore à expliquer un perfectionnement d'un très grand intérêt apporté en dernier lieu par M. Soleil au saccharimètre, et qui résulte de l'addition d'une pièce que cet opticien appelle le *producteur des teintes sensibles*.

Si les liquides soumis à l'observation étaient tous complétement incolores et que la lumière employée pour les essais fût constamment de la lumière blanche, les colorations des deux demi-disques de l'image seraient toujours ramenées à la teinte sensible qui est nécessaire pour les égaliser avec certitude; mais la couleur des dissolutions, la couleur du ciel ou la couleur de la lumière artificielle, si c'est à cette dernière qu'on a recours,

(1) On ne pourrait présenter d'objection valable contre ce mode de mesure que celle qui se rattacherait à ce fait, que toutes les substances qui agissent sur un rayon polarisé ne dispersent pas, suivant la même loi, les couleurs élémentaires de la lumière blanche ; mais le quartz et les solutions saccharines, ainsi que M. Biot l'a reconnu depuis longtemps, déterminant des dispersions proportionnelles, l'instrument de M. Soleil est d'une exactitude irréprochable, tant qu'on ne le détourne pas de sa destination spéciale, la *saccharimétrie*.

venant à ajouter aux couleurs produites par la polarisation, changent la teinte et nuisent à l'observation.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Soleil a eu l'heureuse idée d'adopter une disposition qui permet à l'observateur de modifier avec la plus grande facilité les différentes teintes qui se présentent.

Un tube (fig. 9 et 9 *bis*) contient en *n* un prisme de Nicol représenté séparément figure 10, et en *q* une lame de quartz taillé perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Ce système se place à volonté à la partie antérieure de l'instrument dans une chape *k* (fig. 1), laquelle reçoit un mouvement de rotation au moyen de l'engrenage *h* correspondant par la tige *h'* à un bouton B. Le prisme polariseur *p* agit comme analyseur, relativement à ce système, d'où il suit que le rayon polarisé dans le premier prisme *n* (fig. 9), et dispersé par la lame de quartz *q*, fournit, après son passage par le prisme *p*, une lumière colorée dont la teinte varie avec la position du prisme *n*. En faisant tourner le bouton B, on obtiendra donc une série de teintes parmi lesquelles on trouvera en général une couleur qui neutralisera avec plus ou moins d'exactitude la teinte du liquide ou de la lumière employée, et l'on retombera de cette manière presque dans les conditions d'un liquide incolore et d'une lumière blanche.

Cependant si l'une des couleurs simples, notamment le rouge, domine fortement dans les dissolutions qu'il s'agit d'observer, le mode de compensation dont il vient d'être question n'est plus suffisant, et il faut alors de toute nécessité décolorer ces mêmes dissolutions avant de les soumettre à l'instrument. On verra tout à l'heure comment on y parvient sans nuire à la régularité des résultats.

Indiquons maintenant en détail la méthode de M. Clerget (1). Les opérations sur lesquelles elle repose sont les suivantes :

1° Faire des dissolutions titrées de substances soumises à l'analyse ;

2° Déféquer à froid les dissolutions troubles et les décolorer au besoin, sans fausser leur titre, par un moyen prompt et facile ;

3° Régler en peu d'instants l'inversion par un acide du pouvoir du sucre cristallisable sur la lumière polarisée ;

4° Enfin apprécier l'influence de la température sur les notations.

(1) Avant de procéder aux observations, on doit s'assurer que l'instrument est parfaitement réglé. A cet effet, après avoir placé en V (fig. 1) un tube vide, ou mieux rempli d'eau, afin de produire une réfraction se rapprochant de celle des liquides sucrés que l'on se propose d'analyser, et dès lors d'être dispensé de changer le pointé de la lunette L, on fait coïncider exactement le zéro du vernier avec celui de l'échelle, et l'on examine si les deux moitiés du disque coloré présentent bien la même teinte. S'il en est autrement, c'est que la section principale du prisme analyseur et celle du prisme polariseur ne sont pas dans leur position normale ; on les ramènera à cette position en faisant tourner l'analyseur au moyen du bouton *s*

TITRE DES DISSOLUTIONS.

16gr,471 de sucre candi parfaitement sec et pur, étant dissous dans l'eau, donnent une liqueur qui, élevée au volume de 100 centimètres cubes, et observée dans un tube de 20 centimètres de longueur (fig. 7) détermine une déviation du plan de polarisation, que compense l'action de 1 millimètre de quartz ; c'est-à-dire que pour rétablir entre les deux moitiés du disque lumineux (fig. 5) l'égalité de teinte que détruit l'influence de cette dissolution, il faut varier l'épaisseur des lames prismatiques de quartz, en tournant le bouton *b* (fig. 1), de telle sorte que le vernier marque un déplacement de 100 divisions de l'échelle. C'est à cette donnée fondamentale que l'on doit rapporter en premier lieu l'observation d'une substance saccharine quelconque. Il est évident que, si cette substance ne contient aucun principe autre que le sucre cristallisable, qui agisse sur la lumière polarisée, sa richesse saccharine se trouvera exprimée en centièmes de son poids par les résultats de l'observation d'une dissolution réglée comme on vient de l'indiquer. Ainsi, par exemple, sa teneur en sucre cristallisable sera de 50 pour 100, si l'égalité de teinte du disque lumineux a été reproduite en imprimant à l'instrument une marche de 50 divisions.

Les vases dont on se sert pour préparer les dissolutions sont des matras à fond plat et à col étroit (fig. 11), dont la capacité se trouve indiquée par un trait de jauge. Il est utile d'en avoir de plusieurs grandeurs, soit par exemple, de 100, 200 et 300 centimètres cubes, ou du moins de capacités qui soient des multiples du nombre 5. Cette dernière condition étant remplie, une série de poids spéciaux, au nombre de 7, disposés comme l'indique la figure 12, suffit pour faire les pesées rapidement et préparer les dissolutions avec exactitude.

DÉFÉCATION ET DÉCOLORATION.

Il arrive souvent que les dissolutions sont troubles et fortement colorées, et qu'elles ne pourraient être observées dans cet état. Il faut alors

(fig. 1 et 1 *bis*), jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir une différence de coloration entre les deux moitiés du disque.

Il faudra ensuite, par un mouvement convenable donné au bouton B, reproduire la teinte sensible qui fera le plus ordinairement reconnaître une légère inégalité de nuance inappréciable avec toute autre teinte, et par un nouveau mouvement du bouton *s*, on obtiendra l'égalité la plus parfaite. On retirera alors le bouton *s* du carré sur lequel il entre à frottement, afin que la position du prisme analyseur ne puisse être dérangée par un mouvement que l'on donnerait involontairement à ce bouton.

les clarifier, et sinon les rendre complétement incolores, ce qui n'est pas toujours possible, du moins en affaiblir et modifier la teinte. Ce double résultat s'obtient, dans la plupart des cas, au moyen d'un seul réactif, le sous-acétate de plomb. A cet effet, après avoir introduit dans le matras la substance à analyser avec une certaine quantité d'eau, on réserve un espace de quelques centimètres cubes que l'on remplit jusqu'au trait de jauge avec une dissolution saturée de sous-acétate de plomb ; on agite le mélange, et immédiatement les principes colorants se précipitent tous ou presque tous et entraînent avec eux les corps en suspension qui troublaient la liqueur. Il ne reste ensuite qu'à filtrer cette liqueur avant de l'observer. Pour ne pas multiplier les transvasements, il est convenable de recueillir directement le produit de la filtration dans les tubes figure 13. Toutefois certaines substances, particulièrement les mélasses, ne seraient pas suffisamment décolorées par le sous-acétate de plomb. Pour leur enlever une teinte rouge, qu'elles conserveraient encore après avoir été traitées par ce sel, il faut de plus les filtrer sur le noir animal.

On se sert pour cela de tubes de verre (fig. 14) qu'on voit en section horizontale figure 14 *bis* ; ils sont garnis à leur partie inférieure d'une double virole de cuivre (fig. 15) retenant un feutre de laine au-dessus duquel on place un tampon de coton cardé. Sur ces tubes s'adaptent des entonnoirs de fer-blanc (fig. 16) munis d'une soupape ou bouchon, que l'on peut enlever au moyen d'un fil de fer qui s'y trouve attaché ; le bouchon étant en place, on verse dans l'entonnoir une quantité de noir en grains fins, égale en volume au quart de la liqueur que l'on veut blanchir, et dont il convient de préparer au moins 300 centimètres cubes. Cette quantité de noir est mesurée au moyen d'un des verres gradués W (fig. 17), humectée avec une partie de la liqueur, agitée et introduite dans le tube en retirant le bouchon de l'entonnoir ; on tasse la matière par secousses et l'on verse le reste de la liqueur, qui ne tarde pas à filtrer. Si l'on recueillait indistinctement la totalité de la liqueur filtrée, le titre serait altéré, car le charbon exerce d'abord une absorption sur le sucre ; mais en séparant la première partie de la filtration, soit une quantité sensiblement égale à celle du charbon, quantité que l'on reçoit dans le verre gradué déjà employé pour mesurer celui-ci, la liqueur qui passe ensuite conserve son titre primitif, bien que, pour obtenir une plus complète décoloration, on la reverse à différentes reprises sur le noir.

INVERSION.

Les préparations qui viennent d'être décrites suffisent à la détermination de la quantité de sucre cristallisable que contiennent les substances

où l'on sait que le sucre est le seul principe qui déplace le plan de polarisation ; mais si l'on suppose que d'autres principes actifs s'y trouvent réunis, c'est dans cette circonstance que l'on a recours à l'*inversion*, c'est-à-dire à la transformation, par l'action d'un acide, du sucre cristallisable à pouvoir de gauche à droite, en sucre incristallisable à pouvoir inverse. Voici comment on y procède :

La liqueur déféquée, filtrée et rendue incolore, après avoir été soumise à une première observation dont il est pris note, est introduite dans un matras (fig. 17) dont le col est marqué de deux traits de jauge indiquant, l'un une capacité de 50 centimètres, et l'autre un volume de 55 centimètres, de telle sorte que l'intervalle qui existe entre les deux traits soit égal au dixième de la capacité la plus grande. On verse la liqueur seulement jusqu'à la hauteur du premier trait, et l'on y ajoute, jusqu'au niveau du second trait, de l'acide chlorhydrique pur et fumant. On agite pour que le mélange soit complet, et l'on place le matras dans un bain-marie (fig. 18), après y avoir plongé un thermomètre. La température est portée, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à + 68°, en réglant la flamme de manière que la durée du chauffage soit de dix minutes environ ; on retire ensuite le matras du bain-marie et on le dépose dans un second vase rempli d'eau froide (fig. 19), afin de ramener la liqueur à la température ambiante. La réaction étant alors terminée, on observe la dissolution acidulée en la renfermant cette fois dans un tube de 22 centimètres de longueur, l'excédant de cette longueur sur celle du tube employé pour la première observation étant destinée à compenser l'effet produit par l'addition de l'acide.

On remarquera maintenant que pour rétablir l'égalité de teinte, il faut faire avancer l'index, c'est-à-dire le zéro du vernier d'un certain nombre de divisions vers la droite, en partant de la position que lui avait donnée la première observation, ce qui le placera soit à gauche, soit à droite du zéro de l'échelle principale, suivant l'intensité et le sens du pouvoir des substances actives réunies au sucre cristallisable et sur lesquelles l'acide n'a plus d'action ; mais il est évident que dans tous les cas la distance parcourue par l'index mesurera la somme de l'action du sucre cristallisable observée avant l'acidulation, et de celle en sens inverse du sucre incristallisable qui aura été produit sous l'influence de l'acide. En effet, si l'acidulation n'avait fait que détruire l'action du sucre cristallisable, la seconde rotation ne différerait de la première que du nombre de divisions représentant cette action : mais elle a transformé la totalité de ce sucre en sucre incristallisable à pouvoir contraire ; l'action de ce nouveau sucre s'ajoutera par conséquent à la différence due à la destruction de l'action du sucre cristallisable.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Si le coefficient de l'inversion, c'est-à-dire le rapport numérique du pouvoir du sucre interverti au pouvoir du sucre incristallisable, était constant, le problème serait résolu par le résultat des deux observations qui viennent d'être indiquées ; mais la température exerce sur les propriétés optiques des sucres à pouvoir déviateur vers la gauche une influence très prononcée que M. Mitscherlich a le premier signalée, soit que ces sucres proviennent du traitement par les acides du sucre cristallisable, soit qu'on les rencontre à l'état naturel dans les sucs des végétaux. M. Clerget a observé également cette influence, en a étudié la loi, et a dressé la table ci-jointe, page 620, donnant pour chaque degré de température les sommes des notations directes et inverses correspondant aux différents titres des dissolutions. Cette table est construite pour des titres croissant par centième (avant-dernière colonne A) et pour des températures croissant par degré depuis + 10° jusqu'à + 35° ; ce parcours répond aux éventualités de la pratique, soit en Europe, dans les fabriques, soit aux colonies.

Pour noter la température à laquelle l'observation est faite, on se sert du tube (fig. 8) muni d'une tubulure verticale, et l'on place dans cette tubulure un thermomètre *t* (fig. 8 et 8 *bis*) disposé de telle sorte que par un mouvement de frottement de la monture métallique *i* sur la tubulure, on fasse pénétrer à volonté son réservoir jusqu'au centre même du tube, où on le soulève au-dessus du trajet du rayon, afin de laisser passer la lumière.

Nous présenterons deux exemples de l'emploi de la table :

1° Soit une dissolution d'une substance saccharine préparée dans les rapports de poids et de volume normaux indiqués ci-dessus et donnant avant l'acidulation une notation de. . . . . 75 divisions.

Et après l'inversion (la température étant au moment de l'observation égale à + 15°) une notation en sens inverse de 20

Somme de l'inversion. . . . . 95 divisions.

2° Soit encore une autre liqueur préparée dans les mêmes conditions, donnant avant l'inversion la notation de. . . . . . 80 divisions.

Et après l'inversion, à la température de + 20°, une notation encore de même sens, mais seulement de. . . 26

Différence exprimant la valeur de l'inversion. . 54 divisions.

Les titres des substances des deux dissolutions se trouveront, pour la première, en cherchant quel est le chiffre de la colonne afférente à la température de 15°, qui se rapprochera le plus de la somme d'inversion, 95 divisions : on reconnaîtra que ce chiffre est celui 95,5 et qu'il corres-

pond au titre 70, porté sur la même ligne horizontale dans l'avant-dernière colonne A, d'où l'on conclura que la substance contenait 70 pour 100 de sucre.

Pour la seconde dissolution, le chiffre le plus rapproché de celui de 54 sera 53,6, dans la colonne ouverte pour la température de + 20°, et le titre cherché sera celui de 40 pour 100 porté à la même hauteur dans la colonne des titres. Enfin, on trouvera, en outre, dans la dernière colonne B de la table, l'indication de la quantité en grammes et centigrammes du sucre contenu par litre dans les dissolutions, et l'on verra que cette quantité est de 115gr.,29 pour la première, et de 65gr.,88 pour la seconde.

Passons à des applications en indiquant les moyens accessoires que chacune comporte, et supposons d'abord qu'il soit question d'analyser des cannes à sucre.

ANALYSE DES CANNES A SUCRE.

On formera un échantillon moyen du poids de 200 grammes avec des tranches de cannes coupées au couteau. Ces tranches, soumises à l'action d'une petite presse métallique (fig. 20), dont l'énergie, d'après le rapport de la surface de pression à la force du levier, sera au moins égale à la puissance des plus forts moulins à cylindres employés dans les exploitations, donneront un jus (vesou) que l'on versera dans un matras (fig. 11) marqué de deux traits de jauge indiquant les capacités de 100 et de 110 centimètres cubes. La liqueur sera élevée seulement jusqu'au trait de la capacité principale ; et pour la déféquer et la décolorer, s'il est nécessaire, on ajoutera 5 centimètres cubes environ de sous-acétate de plomb, puis assez d'eau pour atteindre le second trait de jauge. Un autre mode de défécation peut être encore employé avec succès et quelquefois même doit être préféré. Il consiste à faire usage, au lieu de sous-acétate de plomb, d'une dissolution (1) de colle de poisson et d'alcool. On verse d'abord 5 centilitres de cette dissolution ; on mélange avec précaution pour éviter

(1) Cette dissolution doit être préparée en faisant macérer à froid dans une petite quantité d'eau (25 centilitres à peu près, pendant trente heures) 5 à 6 grammes de colle de poisson. La macération est facilitée en divisant la membrane en très petits morceaux que l'on malaxe fortement lorsque le temps nécessaire est écoulé. L'espèce de pâte ainsi obtenue est délayée avec un décilitre soit de vin blanc, soit d'eau alcoolisée, et on la passe à travers un tamis de soie. Enfin la masse gélatineuse et opaline ainsi obtenue est étendue avec de l'eau en portant à 1 litre le volume total du mélange. Cette liqueur se conserve pendant au moins quinze à vingt jours sans s'altérer, suivant la température. On doit la tenir dans un flacon non bouché ou simplement couvert avec du papier. On évite de s'en servir lorsqu'elle devient fortement acide.

de produire de la mousse, en retournant doucement et à plusieurs reprises le matras fermé avec le doigt; on ajoute de l'alcool ordinaire jusqu'au trait qui indique la capacité de 110 centimètres cubes, et l'on agite vivement. La colle de poisson est coagulée par l'alcool, et en deux minutes au plus le jus est complétement clarifié, comme avec le sous-acétate de plomb, en même temps qu'il se trouve étendu, dans un rapport connu, celui du dixième de son volume. On le filtre et on le soumet à l'observation en se servant, si l'on veut se dispenser de toute correction du résultat, d'un tube de 22 centimètres, afin de compenser l'effet de la dilution produite par l'addition des substances défécantes, sous-acétate de plomb ou colle de poisson et alcool.

Dans le cas au contraire où l'on emploierait un tube de 20 centimètres, il faudrait que le titre trouvé fût augmenté d'un dixième à cause de la dilution.

Du reste, en traitant le vesou ou tout autre jus comme il vient d'être indiqué, c'est la richesse saccharine par volume que l'on constate; mais il est facile de convertir le résultat en poids en prenant la densité de la liqueur et en divisant par le chiffre qui exprime cette densité le poids du sucre correspondant à l'unité de volume.

Voici un exemple d'une pareille analyse :

200 grammes d'une canne de Taïti cultivée aux Antilles ont laissé, après l'action de la presse, une pulpe pesant 48 grammes; on a donc obtenu 152 grammes de vesou dont la densité a été reconnue de 1085, et ce vesou, observé au saccharimètre après défécation, a donné une notation directe de, divisions 113

Plus le dixième pour cause de la dilution résultant de l'addition des substances défécantes 11,3

Total 124,3

La notation inverse, après l'acidulation, a été, à la température de + 25° 36
Plus le dixième de ce nombre toujours à cause de la dilution . . . . 3,6 } 39,6

Somme de ces deux notations 163,9

Ce qui indique, suivant la table, une quantité de sucre par litre de 204 grammes 24 centigrammes; on remarque en même temps que le nombre 124,3 donné par la première notation ne diffère que par la fraction 3/10, entièrement négligeable, de celui porté dans l'avant-dernière colonne de la table, vis-à-vis le nombre 204,24; d'où l'on doit conclure que le vesou analysé ne contenait aucune substance active autre que du sucre cristallisable.

D'un autre côté, la proportion suivante : 1085 (poids du litre) : 204,24 (poids du sucre par litre) : : 1 : x, donnant pour la valeur de x 0,1882,

établit que ce vesou contenait 18,82 pour 100 de sucre. Enfin, en multipliant 0,1882 par 152 grammes, poids du vesou exprimé, on voit que la quantité totale de sucre contenue dans ce vesou était de 28 grammes 60 centigrammes, ce qui répond à 14,30 pour 100 du poids de la canne.

Cette analyse s'accomplit en trois quarts d'heure au plus ; elle se terminerait en moins d'une demi-heure si l'on se bornait à l'observation directe, c'est-à-dire si l'on s'abstenait de recourir à l'épreuve de l'inversion.

ANALYSE DE LA BETTERAVE.

Cette analyse ne diffère de celle de la canne que dans la préparation de la pulpe et en ce que la défécation et la décoloration du jus doivent nécessairement s'effectuer par le sous-acétate de plomb, et non indifférement par ce réactif ou par la colle de poisson et l'alcool.

La pulpe se râpe avec une petite râpe à main, et comme pour l'analyse de la canne, il est convenable d'en prendre 200 grammes que l'on soumet à la presse, 100 grammes par 100 grammes, en les enveloppant dans un linge. L'action de la presse doit être dirigée avec ménagement en laissant s'écouler quelques minutes entre les pressions successives que l'on exerce sur le levier, et doit durer environ un quart d'heure. On obtient ainsi un résultat très comparable à celui que donnent les presses hydrauliques dans les fabriques, et l'on retire de la presse deux tourteaux qu'il est utile de peser pour connaître la quantité de jus que l'on peut obtenir en grand, en déduisant leur poids de celui de la pulpe pressée. Quelle que soit l'espèce des betteraves, la défécation du jus et sa décoloration presque absolue s'opèrent avec la plus grande facilité par le sous-acétate de plomb, et par suite l'observation est toujours très précise. Elle nécessite généralement l'épreuve de l'*inversion*, parce que les betteraves contiennent, indépendamment du sucre cristallisable, une certaine quantité d'un principe agissant dans le même sens que le sucre sur la lumière polarisée, mais dont l'action n'est pas modifiée par les acides. L'acidulation s'opère comme il a été indiqué ci-dessus pour la canne, et il est à observer que la liqueur acidulée contenant souvent un excès de sous-acétate de plomb employé pour la défécation, l'addition de l'acide donne naissance à un chlorure de plomb qu'il faut séparer par la filtration.

Nous présentons, page 624, un tableau des résultats de trente-quatre analyses de betteraves opérées par M. Clerget.

ANALYSE DES SUCRES BRUTS.

La détermination du titre des sucres bruts, soit de canne, soit de betterave, ne nécessite que très peu d'observations particulières.

C'est toujours sur un poids normal de 16gr.,471 de ces sucres qu'il convient d'opérer, et la dissolution se prépare dans un matras de 100 centimètres cubes, c'est-à-dire de la capacité qui correspond à ce poids.

L'échantillon, objet de l'essai, doit être, en premier lieu, trituré dans un mortier, afin qu'il soit bien homogène dans toute la masse et qu'il ne reste pas de parties agglomérées qui se dissoudraient difficilement. Après la pesée, le sucre est introduit avec 50 ou 60 centimètres cubes d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir de fer-blanc, à col cylindrique. On agite, et lorsque tout le sucre est dissous, si la teinte l'exige, on décolore par le sous-acétate de plomb en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour donner à la liqueur le volume exact de 100 centimètres cubes. On filtre, on observe une première fois ; on acidule, et l'on observe de nouveau.

Une seule analyse se termine ainsi en vingt-cinq ou trente minutes. Cinq ou six essais peuvent se faire simultanément en deux heures environ.

Nous donnons, page 623, un tableau de cinquante de ces essais. L'ordre des nuances y détermine en premier lieu le classement, et l'on voit dans quel rapport ces nuances se rapprochent ou s'écartent du titre du sucre.

ANALYSE DES MÉLASSES.

Les essais de mélasse exigent, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, que les dissolutions soient décolorées avec soin.

On opère sur un poids qui est triple du poids normal de 16gr.,471, et l'on prend, par conséquent, 49gr.,413 de mélasse que l'on pèse dans une capsule de porcelaine à bec ; on délaie d'abord la substance avec de l'eau versée peu à peu, et on la transvase dans un matras de 300 centimètres cubes, en lavant la capsule et en ajoutant les eaux de lavage. Enfin on complète par une nouvelle quantité d'eau le volume de 300 centimètres cubes.

La liqueur ainsi préparée est d'abord filtrée sur du noir animal au moyen de l'un des tubes que représente la figure 14, puis traitée par le sous-acétate de plomb et passée de nouveau sur du noir.

On emploie pour la première filtration 80 centimètres cubes de charbon, et dès qu'on a recueilli au-dessous du filtre un égal volume de la dissolution, on la met à part, son titre étant faussé par l'action initiale du noir. La liqueur qui continue à passer, et qui conserve au contraire son titre primitif, est reçue séparément. On la reverse dix à douze fois sur le noir pour lui faire atteindre le maximum de décoloration qu'il peut donner : d'ailleurs on évite que le noir se découvre, afin qu'il ne s'introduise pas dans la masse des bulles d'air qui nuiraient à la filtration.

Lorsqu'on reconnaît que le pouvoir décolorant du noir est épuisé, et au moment où le dernier égouttage commence à s'arrêter, on verse dans le tube les premiers 80 centimètres cubes de dissolution tenus en réserve, afin d'obtenir par déplacement une partie de la liqueur qui imbibe le charbon, soit environ 40 centimètres cubes. Cette partie est réunie au produit de la filtration principale, et l'on a en tout un volume de 200 centimètres cubes d'une dissolution dont le titre est régulier.

La liqueur, dans cet état, ne présente plus qu'une teinte jaune clair qui ne nuit en aucune manière à l'observation directe. Mais, en l'acidulant, elle passe au rouge, ce qui rendrait la seconde épreuve impossible, et c'est pour empêcher cet effet qu'on a recours à la réaction du sous-acétate de plomb, et ensuite à une seconde filtration sur le noir animal.

Le sous-acétate s'emploie en procédant de tous points comme pour le vesou ou le jus de la betterave, et dès lors l'augmentation de volume dans le rapport d'un dixième qui résulte de son emploi doit entrer en ligne de compte dans le résultat de l'analyse.

Enfin la dernière filtration s'opère en faisant usage de 60 centimètres cubes de noir ; elle nécessite, comme la première, la séparation d'un volume de dissolution égal à celui du noir ; on obtient ensuite 80 centimètres cubes de liqueur bien décolorée. Cette quantité est suffisante pour les deux observations directe et indirecte. Seulement il est nécessaire de reprendre pour l'acidulation la liqueur déjà observée sans acide.

Un essai complet de mélasse dure environ une heure et demie. C'est évidemment un des plus utiles auxquels les fabricants et les raffineurs puissent se livrer, la quantité de sucre qui reste dans la mélasse, dernier produit des opérations, indiquant le plus ou moins de succès du traitement des jus et des sucres bruts.

ANALYSE DES MÉLANGES DE SUCRES BRUTS OU DE SUCRES RAFFINÉS AVEC LES GLUCOSES CONCRETS.

Le procédé à suivre pour cette analyse ne diffère que par un point de celui déjà indiqué pour les sucres bruts naturels et non mélangés.

Le pouvoir sur la lumière polarisée des glucoses (sucre de fécule, de raisin et de diabète), rapidement dissous, décroît, soit avec le temps sous la température ambiante, soit immédiatement si l'on a recours à la chaleur, et il s'arrête à un point fixe. Il suffit, pour que l'effet soit complet et pour écarter ainsi toute cause de trouble dans l'analyse, d'élever la température de la dissolution à plus de 80° au moyen du bain-marie, et de laisser refroidir.

ANALYSE DES SUCRES COMBINÉS AVEC LES ALCALIS.

Des observations que l'on doit à M. Dubrunfaut établissent que le sucre, dans ses combinaisons avec les alcalis, particulièrement avec la chaux, perd une partie de son pouvoir rotatoire.

On aurait donc des résultats inexacts, si, en se proposant de doser le sucre par les moyens optiques dans des mélanges qui contiennent des sucrates alcalins, on ne détruisait pas l'effet dû à la présence des alcalis. Pour y parvenir, M. Clerget verse dans ces dissolutions de l'acide acétique en excès. Aussitôt le sucre reprend son pouvoir primitif et l'essai se continue sans obstacle.

Ici se terminent les exemples que nous nous proposions de citer pour la recherche et le dosage du sucre cristallisable.

C'est surtout à l'égard de ce sucre que l'analyse, par les caractères optiques, donne des résultats certains à raison des moyens de contrôle que fournit le procédé de l'inversion. Ce contrôle n'existe pas pour le dosage, par les mêmes caractères, des sucres incristallisables, attendu que l'on ne connaît pas jusqu'à présent d'agent qui modifie le pouvoir rotatoire de ceux-ci, à droite pour les uns, à gauche pour les autres, et qui permette de les distinguer de divers principes qui agissent sur la lumière et qui peuvent se trouver réunis au sucre, tels que l'acide tartrique, la dextrine et différentes espèces de gommes. Mais lorsqu'il s'agit de doser les sucres incristallisables dans des liqueurs que l'on sait ne contenir aucun de ces principes, ou dont on peut séparer avec facilité ceux qui s'y rencontrent, l'observation directe de leur pouvoir donne une solution aussi simple que précise. Or, c'est ce qui a lieu particulièrement, d'une part pour le jus de raisin, dont le sucre, que l'on s'accorde à considérer comme identique avec celui qui est produit par l'action des acides sur le sucre cristallisable, dévie le plan de polarisation de droite à gauche ; de l'autre, pour les urines de diabète qui contiennent un sucre probablement identique avec le sucre de fécule, et dont le pouvoir s'exerce de gauche à droite.

ANALYSE DES JUS DE RAISIN.

Le dosage du sucre dans le jus de raisin a une grande importance, en ce qu'il fait connaître à l'avance la richesse alcoolique du vin que produiront ces jus. M. Bouchardat a fait une belle application de ce dosage par la polarisation aux produits de nombreux cépages qu'il a examinés.

Il élimine l'acide tartrique que contiennent les jus par le sous-acétate de plomb et termine la décoloration que commence ce réactif, au moyen du noir animal; d'ailleurs il tient compte de la température qui agit sur le pouvoir du sucre naturel du raisin, ou plutôt il a le soin d'opérer à une température constante, celle de + 15°, et de ses observations contrôlées, en dosant avec l'appareil de Gay-Lussac, l'alcool produit par la fermentation des mêmes jus, il conclut qu'à cette température, une déviation de 2° des instruments ordinaires de polarisation, déterminée par une colonne de liquide de 50 centimètres de longueur, correspond à 1 pour 100 d'alcool. En opérant avec l'appareil de M. Soleil, et en se servant du tube normal de 20 centimètres de longueur, le même pouvoir rotatoire donnerait une notation de 3 divisions 1/3.

URINES DIABÉTIQUES.

Le sucre de diabète, à l'état naturel dans les urines, dévie vers la droite le plan de polarisation. Il suffit, pour constater sa présence et le doser au moyen de cette propriété optique, de clarifier les urines par le sous-acétate de plomb ou par le noir animal. Son pouvoir est à celui du sucre cristallisable comme 73 : 100, et une notation de 100 divisions sur l'échelle de l'instrument, l'observation étant faite dans un tube de 20 centimètres, correspond à une quantité de 225gr.,63 de sucre par litre d'urine.

On emploie dix minutes au plus pour un essai d'urine, et l'on peut suivre ainsi avec la plus grande facilité les progrès ou l'affaiblissement de la maladie dans toutes ses phases.

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS INDUSTRIELS DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

La connaissance de la teneur en sucre des substances saccharifères importe à l'industrie, en ce qu'elle lui montre le but vers lequel doivent tendre ses efforts, c'est-à-dire l'extraction la plus complète de ce sucre, en l'isolant et le purifiant. Mais les procédés de fabrication et de raffinage, bien qu'en progrès, ne donnent cependant pas le moyen de retirer des sucs des végétaux, des sucres bruts, des sirops et des mélasses, la totalité absolue du sucre réel qu'on y rencontre. De là l'utilité incontestable de la détermination du rendement possible de ces substances, d'après les moyens d'extraction dont on dispose.

La difficulté de l'extraction du sucre provenant de la présence des matières qui l'accompagnent, en constatant d'une manière pratique et usuelle la quantité plus ou moins grande des matières étrangères qui s'opposent à l'extraction du sucre, M. Clerget a pu déduire du résultat

de cette observation une évaluation du rendement. A cet effet, il prépare, dans les rapports de poids et de volumes indiqués pour les essais de saccharimétrie optique, une dissolution de la substance (sucre brut, jus ou sirop) qui est l'objet de l'évaluation, et il en prend avec précision la densité. Il reconnaît ensuite, en ayant recours au saccharimètre, quelle est la quantité de sucre que cette dissolution contient, et défalque du chiffre total qui exprime la densité la portion de cette même densité que, suivant une table régulière du poids des mélanges de sucre et d'eau, on doit attribuer à la présence du sucre. L'excédant de densité, se rapportant aux substances autres que le sucre, est ainsi mis en évidence, et, dans le système proposé, il indique la quantité de sucre que, selon chaque mode constant de fabrication, on ne pourra extraire, et par opposition, la quantité de sucre *extractible*, c'est-à-dire le rendement. Mais, pour arriver à la détermination cherchée, les rapports de densité dont il s'agit doivent être préalablement étudiés une fois pour toutes dans les produits ordinaires de chaque fabrication ; puis les résultats de cette observation normale sont comparés avec ceux des observations usuelles et de même ordre auxquelles on soumet les jus, sirops ou sucres bruts que l'on se propose de traiter par les procédés qui ont donné ces mêmes produits.

Un exemple fera comprendre cette opération. Nous admettrons qu'il soit question d'apprécier le rendement d'un sucre brut destiné à être traité dans une raffinerie où le travail est actuellement conduit de telle sorte que deux espèces de produits sont uniquement obtenus, du sucre complétement épuré et de la mélasse.

Dans cette hypothèse, l'observation normale portera sur cette mélasse, dont on préparera une dissolution en procédant comme il a été expliqué à l'article de l'analyse optique des mélasses, mais en se servant d'eau distillée, et l'on en prendra la densité que nous supposerons, l'observation étant faite à la température de + 15°, de. 1,0520

Cette même dissolution sera examinée au saccharimètre, et si son titre saccharin est reconnu de 37 pour 100, on saura, d'après la table du poids des dissolutions de sucre pur dans l'eau, et en ayant égard aux proportions d'eau et de mélasse constituant le mélange (1), que le sucre est compris dans la densité indiquée ci-dessus pour. 1,0230

On aura dès lors pour l'excédant de densité provenant de la présence des substances autres que le sucre. 0,0290

(1) On reconnaîtra sans calcul ces proportions, en ayant recours à la table dressée pour les analyses optiques (page 620 de cet ouvrage), qui indique qu'une dissolution donnant une réaction de 37 divisions contient 60gr,94 de sucre par litre.

Après avoir terminé ce premier essai, dont les résultats serviront de base à toutes les déterminations de rendement se rapportant à un même mode de fabrication, mais séparément au traitement, soit des sucres de canne, soit des sucres de betterave (1), on procédera à l'examen du sucre brut.

Ce sucre sera dissous dans de l'eau distillée, toujours en observant les rapports de poids et de volume que nécessite l'analyse optique.

Supposons que la densité de la dissolution, à la température de + 15°, soit de. 1,0615

Admettons aussi qu'il soit reconnu au saccharimètre que la quantité de sucre réel contenu dans le sucre brut est de 87 pour 100, on en conclura que si ce sucre était la seule substance pondérable dissoute, la densité de la liqueur serait seulement de. 1,0542

Et l'on reconnaîtra que les substances autres que le sucre déterminent un excédant de densité de. 0,0073

Alors, dans cet exemple, la proportion suivante donnera le chiffre d'évaluation du rendement.

0,0290 (excédant de la densité de la dissolution de mélasse) : 0,37 (sucre contenu dans cette mélasse et inextractible) : : 0,0073 (excédant de la densité de la dissolution du sucre brut) : x.

Or, la valeur de x sera de 9,3, et ce chiffre exprimera la quantité de sucre inextractible engagée dans le sucre brut, comme aussi la différence de 9,3 à 87 indiquera la quantité de sucre que l'on pourra extraire, soit 77,7 pour 100.

En dernier résultat, M. Clerget fait reposer le mode d'évaluation que nous venons d'indiquer sur cette considération que, suivant lui, dans les fabriques de sucre régulièrement conduites, mais surtout dans les raffineries, on ne détruit pour ainsi dire pas de sucre dans le cours des opérations ; que seulement on en laisse une certaine quantité engagée dans la mélasse, quantité qui varie suivant le plus ou moins d'abondance des matières, sels minéraux ou mucilages, qui accompagnent le sucre.

(1) La distinction à établir ici entre les sucres de canne et les sucres de betterave est importante en ce que les mélasses qui proviennent des sucres de canne retiennent, à cause de la nature des substances autres que le sucre qui entrent dans leur composition, moins de sucre cristallisable que celles du sucre de betterave. Dans les premières, il en reste communément de 35 à 37 pour 100, tandis qu'on en reconnaît dans les secondes de 40 à 50 pour 100, lorsqu'on n'a pas employé pour les réduire le système des citernes. Le traitement convenablement dirigé des mélasses de betterave dans les citernes paraît les amener, au moyen de la cristallisation lente que l'on obtient ainsi au milieu d'une grande masse de liquide, à un titre saccharin sensiblement le même que celui des mélasses de canne ; mais beaucoup de raffineries ne sont pas munies de citernes à mélasse.

Toutefois, il reconnaît qu'en dehors de cette cause, on doit tenir compte d'un déchet heureusement assez faible dans la fabrication ou le raffinage; mais c'est moins à une transformation du sucre qu'à la perte matérielle de ce qui reste attaché aux parois des vases ou tombe sur le sol et de ce que retiennent les filtres et surtout le noir animal, qu'il attribue ce déchet: et d'ailleurs cette perte paraît être presque constante, quelle que soit la richesse des substances soumises au travail.

TABLE POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

NOTA. Pour les liquides non soumis à l'acidulation, les deux dernières colonnes ont le caractère d'une table spéciale; alors les chiffres de la colonne A représentent les nombres de degrés trouvés, et ceux de la colonne B les poids en grammes et centigrammes du sucre contenu dans un litre de liqueur.

Les nombres fournis par les analyses des sucres concrets seront nécessairement compris dans les cent premières lignes de la table; les trente lignes suivantes ont été ajoutées pour l'analyse des principales liqueurs sucrées naturelles d'un titre élevé, particulièrement pour la détermination du titre du vesou et du jus de la betterave. S'il se présentait des liqueurs d'un titre encore plus élevé, on les ferait rentrer dans les limites de la table en les étendant d'eau dans un rapport déterminé et en tenant compte de cette dilution par le calcul.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																										TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A	par vol. B gr.
1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2	3,29
4,2	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3	4,94
5,6	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	4	6,58
6,9	6,9	6,9	6,9	6,8	6,8	6,8	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,4	6,4	6,4	6,4	6,3	6,3	5	8,23
8,3	8,3	8,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,0	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7	7,7	7,7	7,6	7,6	6	9,88
9,7	9,7	9,7	9,6	9,6	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3	9,2	9,2	9,2	9,1	9,1	9,1	9,0	9,0	9,0	8,9	8,9	8,8	7	11,52
11,1	11,1	11,0	11,0	11,0	10,9	10,9	10,8	10,8	10,8	10,7	10,7	10,6	10,6	10,6	10,5	10,5	10,4	10,4	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,2	10,1	8	13,17
12,5	12,5	12,4	12,4	12,3	12,3	12,2	12,2	12,1	12,1	12,1	12,0	12,0	11,9	11,9	11,8	11,8	11,7	11,7	11,6	11,6	11,6	11,5	11,5	11,4	11,4	9	14,82
13,9	13,8	13,8	13,7	13,7	13,6	13,6	13,5	13,5	13,4	13,4	13,3	13,3	13,2	13,2	13,1	13,1	13,0	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,7	12,7	12,6	10	16,47
15,3	15,2	15,2	15,1	15,1	15,0	15,0	14,9	14,8	14,8	14,7	14,7	14,6	14,6	14,5	14,5	14,4	14,3	14,3	14,2	14,2	14,1	14,1	14,0	14,0	13,9	11	18,11
16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	16,4	16,3	16,3	16,2	16,1	16,1	16,0	16,0	15,9	15,8	15,8	15,7	15,7	15,6	15,5	15,5	15,4	15,4	15,3	15,2	15,2	12	19,76
18,1	18,0	17,9	17,9	17,8	17,7	17,7	17,6	17,5	17,5	17,4	17,3	17,3	17,2	17,2	17,1	17,0	17,0	16,9	16,8	16,8	16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	13	21,41
19,5	19,4	19,3	19,2	19,2	19,1	19,0	19,0	18,9	18,8	18,8	18,7	18,6	18,5	18,5	18,4	18,3	18,3	18,2	18,1	18,1	18,0	17,9	17,8	17,8	17,7	14	23,05
20,8	20,8	20,7	20,6	20,5	20,5	20,4	20,3	20,2	20,2	20,1	20,0	19,9	19,9	19,8	19,7	19,6	19,6	19,5	19,4	19,3	19,3	19,2	19,1	19,0	19,0	15	24,70
22,2	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	16	26,35
23,6	23,5	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	22,7	22,6	22,5	22,4	22,3	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,7	21,7	21,6	21,5	17	28,00
25,0	24,9	24,8	24,7	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	23,9	23,8	23,8	23,7	23,6	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	18	29,64
26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,5	25,4	25,3	25,2	25,1	25,0	24,9	24,8	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	19	31,29
27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	26,5	26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,4	25,3	20	32,94
29,2	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,4	28,3	28,2	28,1	28,0	27,9	27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	21	34,58
30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,6	29,5	29,4	29,3	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,5	28,4	28,3	28,2	28,0	27,9	27,8	22	36,23
32,0	31,8	31,7	31,6	31,5	31,4	31,3	31,2	31,0	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,5	29,4	29,3	29,2	29,1	23	37,88
33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,8	32,6	32,5	32,4	32,3	32,2	32,0	31,9	31,8	31,7	31,6	31,4	31,3	31,2	31,1	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	24	39,53
34,7	34,6	34,5	34,4	34,2	34,1	34,0	33,9	33,7	33,6	33,5	33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,7	32,6	32,5	32,4	32,2	32,1	32,0	31,9	31,7	31,6	25	41,17
36,1	36,0	35,9	35,7	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,2	34,1	33,9	33,8	33,7	33,5	33,4	33,3	33,1	33,0	32,9	26	42,82
37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	36,6	36,4	36,3	36,2	36,1	35,9	35,8	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,1	27	44,47
38,9	38,8	38,6	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	37,8	37,7	37,5	37,4	37,2	37,1	37,0	36,8	36,7	36,5	36,4	36,3	36,1	36,0	35,8	35,7	35,6	35,4	28	46,11
40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,9	38,7	38,6	38,4	38,3	38,1	38,0	37,8	37,7	37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	29	47,76
41,7	41,5	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,5	40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,8	38,7	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	30	49,41
43,1	42,9	42,8	42,6	42,5	42,3	42,2	42,0	41,8	41,7	41,5	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,4	40,3	40,1	39,9	39,8	39,7	39,5	39,4	39,2	31	51,06
44,5	44,3	44,2	44,0	43,8	43,7	43,5	43,4	43,2	43,0	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,8	41,6	41,4	41,3	41,1	41,0	40,8	40,6	40,5	32	52,70
45,9	45,7	45,5	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,6	43,4	43,2	43,1	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,7	33	54,35
47,3	47,1	46,9	46,7	46,6	46,4	46,2	46,1	45,9	45,7	45,6	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,5	43,3	43,2	43,0	34	56,00

48,6	48,5	48,3	48,1	47,9	47,8	47,6	47,4	47,2	47,1	46,9	46,7	46,5	46,4	46,2	46,0	45,8	45,7	45,5	45,3	45,1	45,0	44,8	44,6	44,4	44,3	35	57,64
50,0	49,9	49,7	49,5	49,3	49,1	49,0	48,8	48,6	48,4	48,2	48,1	47,9	47,7	47,5	47,3	47,2	47,0	46,8	46,6	46,4	46,3	46,1	45,9	45,7	45,5	36	59,29
51,4	51,2	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,6	48,5	48,3	48,1	47,9	47,7	47,5	47,4	47,2	47,0	46,8	37	60,94
52,8	52,6	52,4	52,2	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,2	50,0	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,7	48,4	48,3	48,1	38	62,58
54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,3	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,7	49,5	49,3	39	64,23
55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,2	52,0	51,8	51,6	51,4	51,2	51,0	50,8	50,6	40	65,88
57,0	56,8	56,6	56,4	56,2	56,0	55,8	55,6	55,3	55,1	54,9	54,7	54,5	54,3	54,1	53,9	53,7	53,5	53,3	53,1	52,9	52,7	52,5	52,3	52,1	51,9	41	67,53
58,4	58,2	58,0	57,7	57,5	57,3	57,1	56,9	56,7	56,5	56,3	56,1	55,9	55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,5	53,3	53,1	42	69,17
59,8	59,5	59,3	59,1	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,3	55,9	55,7	55,5	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	43	70,82
61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	59,0	58,7	58,5	58,3	58,1	57,9	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,1	55,9	55,7	44	72,47
62,5	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	61,0	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,1	56,9	45	74,11
63,9	63,7	63,5	63,2	63,0	62,8	62,6	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,0	59,8	59,6	59,3	59,1	58,9	58,6	58,4	58,2	46	75,76
65,3	65,1	64,9	64,6	64,4	64,1	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,3	62,0	61,8	61,6	61,3	61,1	60,9	60,6	60,4	60,2	59,9	59,7	59,4	47	77,41
66,7	66,5	66,2	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,6	64,3	64,1	63,8	63,6	63,4	63,1	62,9	62,6	62,4	62,2	61,9	61,7	61,4	61,2	61,0	60,7	48	79,06
68,1	67,9	67,6	67,4	67,1	66,9	66,6	66,4	66,1	65,9	65,7	65,4	65,2	64,9	64,7	64,4	64,2	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,2	62,0	49	80,70
69,5	69,2	69,0	68,7	68,5	68,2	68,0	67,7	67,5	67,2	67,0	66,7	66,5	66,2	66,0	65,7	65,5	65,2	65,0	64,7	64,5	64,2	64,0	63,7	63,5	63,2	50	82,35
70,9	70,6	70,4	70,1	69,9	69,6	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	68,1	67,8	67,6	67,3	67,1	66,8	66,5	66,3	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,5	51	84,00
72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,9	67,6	67,3	67,1	66,8	66,6	66,3	66,0	65,8	52	85,64
73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	70,0	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,8	67,6	67,3	67,0	53	87,29
75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,2	72,9	72,6	72,4	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	54	88,94
76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	70,9	70,7	70,4	70,1	69,8	69,6	55	90,59
77,8	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,0	74,8	74,5	74,2	73,9	73,6	73,4	73,1	72,8	72,5	72,2	72,0	71,7	71,4	71,1	70,8	56	92,23
79,2	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	76,9	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,7	74,4	74,1	73,8	73,5	73,2	73,0	72,7	72,4	72,1	57	93,88
80,6	80,3	80,0	79,7	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,6	76,3	76,0	75,7	75,4	75,1	74,8	74,5	74,2	73,9	73,7	73,4	58	95,53
82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,1	78,8	78,5	78,2	77,9	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,6	59	97,17
83,4	83,1	82,8	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	80,7	80,4	80,1	79,8	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,5	76,2	75,9	60	98,82
84,8	84,5	84,2	83,9	83,6	83,3	83,0	82,6	82,3	82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	61	100,47
86,2	85,9	85,6	85,2	84,9	84,6	84,3	84,0	83,7	83,4	83,1	82,8	82,5	82,1	81,8	81,5	81,2	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	79,4	79,0	78,7	78,4	62	102,12
87,6	87,2	86,9	86,5	86,3	86,0	85,7	85,4	85,0	84,7	84,4	84,1	83,8	83,5	83,2	82,8	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	63	103,76
89,0	88,6	88,3	88,0	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,6	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	64	105,41
90,3	90,0	89,7	89,4	89,0	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,5	82,2	65	107,06
91,7	91,4	91,1	90,7	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,5	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,1	83,8	83,5	66	108,70
93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	67	110,35
94,5	94,2	93,8	93,5	93,2	92,8	92,5	92,1	91,8	91,5	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,0	68	112,00
95,9	95,6	95,2	94,9	94,5	94,1	93,8	93,5	93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,7	90,4	90,0	89,7	89,3	89,0	88,7	88,3	88,0	87,6	87,3	69	113,64
97,3	96,9	96,6	96,2	95,9	95,5	95,2	94,8	94,5	94,1	93,8	93,4	93,1	92,7	92,4	92,0	91,7	91,3	91,0	90,6	90,3	89,9	89,6	89,2	88,9	88,5	70	115,29
98,7	98,3	98,0	97,6	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,8	94,4	94,1	93,7	93,4	93,0	92,6	92,3	91,9	91,6	91,2	90,9	90,5	90,2	89,8	71	116,94
100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,3	97,9	97,6	97,2	96,8	96,5	96,1	95,8	95,4	95,0	94,7	94,3	94,0	93,6	93,2	92,9	92,5	92,2	91,8	91,4	91,1	72	118,59
101,5	101,1	100,7	100,4	100,0	99,6	99,3	98,9	98,5	98,2	97,8	97,4	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,3	94,9	94,5	94,2	93,8	93,4	93,1	92,7	92,3	73	120,23
102,9	102,5	102,1	101,7	101,4	101,0	100,6	100,3	99,9	99,5	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,7	94,3	94,0	93,6	74	121,88
104,2	103,9	103,5	103,1	102,7	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,2	97,9	97,5	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,2	94,9	75	123,53
105,6	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,4	103,0	102,6	102,2	101,8	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	99,6	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,5	96,1	76	125,17
107,0	106,6	106,3	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,3	98,9	98,6	98,2	97,8	97,4	77	126,82
108,4	108,0	107,6	107,2	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,3	103,0	102,6	102,2	101,8	101,4	101,0	100,6	100,2	99,8	99,4	99,1	98,7	78	128,47
109,8	109,4	109,0	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,5	103,1	102,7	102,3	101,9	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	79	130,12
111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,2	108,8	108,4	108,0	107,6	107,2	106,8	106,4	106,0	105,6	105,2	104,8	104,4	104,0	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	80	131,76
112,6	112,2	111,8	111,4	111,0	110,6	110,2	109,7	109,3	108,9	108,5	108,1	107,7	107,3	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,6	104,1	103,7	102,2	102,9	102,5	81	133,41
114,0	113,6	113,2	112,7	112,3	111,9	111,5	111,1	110,7	110,3	109,9	109,5	109,1	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,4	105,0	104,5	104,1	103,7	82	135,06
115,4	114,9	114,5	114,1	113,7	113,3	112,9	112,5	112,0	111,6	111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,1	108,7	108,3	107,9	107,5	107,2	106,6	106,2	105,8	105,4	105,0	83	136,70
116,8	116,3	115,9	115,5	115,1	114,7	114,2	113,8	113,4	113,0	112,6	112,1	111,7	111,3	110,9	110,5	110,0	109,6	109,2	108,8	108,5	107,9	107,5	107,1	106,7	106,3	84	138,35
118,1	117,7	117,3	116,9	116,4	116,0	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	113,5	113,0	112,6	112,2	111,8	111,3	110,9	110,5	110,1	109,7	109,2	108,8	108,4	107,9	107,5	85	140,00
119,5	119,1	118,7	118,2	117,8	117,4	117,0	116,5	116,1	115,7	115,2	114,8	114,4	113,9	113,5	113,1	112,7	112,2	111,8	111,4	111,0	110,5	110,1	109,6	109,2	108,8	86	141,65

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																										TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A	par vol. B
120,9	120,5	120,1	119,6	119,2	118,7	118,3	117,9	117,4	117,0	116,6	116,1	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,5	113,1	112,7	112,3	111,8	111,4	110,9	110,5	110,0	87	143,29
122,3	121,9	121,4	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,2	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,6	113,1	112,6	112,2	111,8	111,3	88	144,94
123,7	123,2	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,3	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,1	115,7	115,2	114,9	114,4	113,9	113,5	113,0	112,6	89	146,59
125,1	124,6	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,3	117,9	117,4	117,0	116,5	116,2	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	90	148,23
126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,8	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,7	118,3	117,8	117,5	116,9	116,5	116,0	115,6	115,1	91	149,88
127,9	127,4	127,0	126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,4	121,0	120,5	120,1	119,6	119,1	118,8	118,2	117,8	117,3	116,8	116,4	92	151,53
129,3	128,8	128,3	127,9	127,4	126,9	126,5	126,0	125,5	125,1	124,6	124,1	123,7	123,2	122,8	122,3	121,8	121,4	120,9	120,4	120,1	119,5	119,0	118,6	117,1	117,6	93	153,18
130,7	130,2	129,7	129,2	128,8	128,3	127,8	127,4	126,9	126,4	126,0	125,5	125,0	124,5	124,1	123,6	123,1	122,7	122,2	121,7	121,4	120,8	120,3	119,8	119,4	118,9	94	154,82
132,0	131,6	131,1	130,6	130,1	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,3	126,8	126,3	125,9	125,4	124,9	124,4	124,0	123,5	123,0	122,6	122,1	121,6	121,1	120,6	120,2	95	156,47
133,4	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,6	130,1	129,6	129,1	128,6	128,2	127,7	127,2	126,7	126,2	125,8	125,3	124,8	124,3	123,9	123,4	122,9	122,4	121,9	121,4	96	158,12
134,8	134,3	133,9	133,4	132,9	132,4	131,9	131,4	130,9	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,1	126,6	126,1	125,6	125,2	124,6	124,2	123,7	123,2	122,7	97	159,76
136,2	135,7	135,2	134,7	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	129,8	129,4	128,9	128,4	127,9	127,4	126,9	126,5	125,9	125,4	124,9	124,5	124,0	98	161,41
137,6	137,1	136,6	136,1	135,6	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,7	132,2	131,7	131,2	130,7	130,2	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,2	126,7	126,2	125,7	125,2	99	163,06
139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,5	135,0	134,5	134,0	133,5	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,0	126,5	100	164,71
140,4	139,9	139,4	138,9	138,4	137,9	137,4	136,8	136,3	135,8	135,3	134,8	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,5	129,8	129,3	128,8	128,3	127,8	101	166,35
141,8	141,3	140,8	140,2	139,7	139,2	138,7	138,2	137,7	137,2	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	131,1	130,6	130,0	129,5	129,0	102	168,00
143,2	142,6	142,1	141,6	141,1	140,6	140,1	139,6	139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,4	132,9	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	103	169,65
144,6	144,0	143,5	143,0	142,5	142,0	141,4	140,9	140,4	139,9	139,4	138,8	138,3	137,8	137,3	136,8	136,2	135,7	135,2	134,7	134,2	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	104	171,29
145,9	145,4	144,9	144,4	143,8	143,3	142,8	142,3	141,7	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,1	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,3	132,8	105	172,94
147,3	146,8	146,3	145,7	145,2	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	141,0	140,5	139,9	139,4	138,9	138,3	137,8	137,3	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	106	174,59
148,7	148,2	147,7	147,1	146,6	146,0	145,5	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,3	141,8	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,0	137,5	137,0	136,4	135,9	135,3	107	176,23
150,1	149,6	149,0	148,5	148,0	147,4	146,9	146,3	145,8	145,3	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	140,9	140,4	139,9	139,3	138,8	138,2	137,7	137,2	136,6	108	177,88
151,5	151,0	150,4	149,9	149,3	148,8	148,2	147,7	147,1	146,6	146,1	145,5	145,0	144,4	143,9	143,3	142,8	142,2	141,7	141,1	140,6	140,1	139,5	139,0	138,4	137,9	109	179,53
152,9	152,3	151,8	151,2	150,7	150,1	149,6	149,0	148,5	147,9	147,4	146,8	146,3	145,7	145,2	144,6	144,1	143,5	143,0	142,4	141,9	141,3	140,8	140,2	139,7	139,1	110	181,18
154,3	153,7	153,2	152,6	152,1	151,5	151,0	150,4	149,8	149,3	148,7	148,2	147,6	147,1	146,5	146,0	145,4	144,8	144,3	143,7	143,2	142,6	142,1	141,5	141,0	140,4	111	182,82
155,7	155,1	154,6	154,0	153,4	152,9	152,3	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	149,0	148,4	147,8	147,3	146,7	146,2	145,6	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,2	141,7	112	184,47
157,1	156,5	155,9	155,4	154,8	154,2	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,3	149,7	149,2	148,6	148,0	147,5	146,9	146,3	145,8	145,2	144,6	144,1	143,5	142,9	113	186,12
158,5	157,9	157,3	156,7	156,2	155,6	155,0	154,5	153,9	153,3	152,8	152,2	151,6	151,0	150,5	149,9	149,3	148,8	148,2	147,6	147,1	146,5	145,9	145,3	144,8	144,2	114	187,76
159,8	159,3	158,7	158,1	157,5	157,0	156,4	155,8	155,2	154,7	154,1	153,5	152,9	152,4	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	148,9	148,3	147,8	147,2	146,6	146,0	145,5	115	189,41
161,2	160,6	160,1	159,5	158,9	158,3	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,9	154,3	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,2	149,6	149,1	148,5	147,9	147,3	146,7	116	191,06
162,6	162,0	161,5	160,9	160,3	159,7	159,0	158,5	157,9	157,4	156,9	156,2	155,6	155,0	154,4	153,8	153,3	152,7	152,1	151,5	150,9	150,3	149,8	149,2	148,6	148,0	117	192,11
164,0	163,4	162,8	162,2	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	156,3	155,8	155,2	154,6	154,0	153,4	152,8	152,2	151,6	151,0	150,4	149,9	149,3	118	194,35
165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,5	158,9	158,3	157,7	157,1	156,5	155,9	155,3	154,7	154,1	153,5	152,9	152,3	151,7	151,1	150,5	119	196,00
166,8	166,2	165,6	165,0	164,4	163,8	163,2	162,6	162,0	161,4	160,8	160,2	159,6	159,0	158,4	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,8	154,2	153,6	153,0	152,4	151,8	120	197,65
168,2	167,6	167,0	166,4	165,8	165,2	164,6	163,9	163,3	162,7	162,1	161,5	160,9	160,3	159,7	159,1	158,5	157,9	157,3	156,7	156,1	155,5	154,9	154,3	153,7	153,1	121	199,29
169,6	169,0	168,4	167,7	167,1	166,5	165,9	165,3	164,7	164,1	163,5	162,9	162,3	161,6	161,0	160,4	159,8	159,2	158,6	158,0	157,4	156,8	156,2	155,5	154,9	154,3	122	200,94
171,0	170,3	169,7	169,1	168,5	167,9	167,3	166,7	166,0	165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,0	157,4	156,8	156,2	155,6	123	202,59
172,4	171,7	171,1	170,5	169,9	169,3	168,6	168,0	167,4	166,8	166,2	165,5	164,9	164,3	163,7	163,1	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	124	204,24
173,7	173,1	172,5	171,9	171,2	170,6	170,0	169,4	168,7	168,1	167,5	166,9	166,2	165,6	165,0	164,4	163,7	163,1	162,5	161,9	161,2	160,6	160,0	159,4	158,7	158,1	125	205,88
175,1	174,5	173,9	173,2	172,6	172,0	171,4	170,7	170,1	169,5	168,8	168,2	167,6	166,9	166,3	165,7	165,1	164,4	163,8	163,2	162,5	161,9	161,3	160,6	160,0	159,4	126	207,53
176,5	175,9	175,3	174,6	174,0	173,3	172,7	172,1	171,4	170,8	170,2	169,5	168,9	168,3	167,6	167,0	166,4	165,7	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	161,3	160,6	127	209,18
177,9	177,3	176,6	176,0	175,4	174,7	174,1	173,4	172,8	172,2	171,5	170,9	170,2	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	128	210,82
179,3	178,7	178,0	177,4	176,7	176,1	175,4	174,8	174,1	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,6	163,8	163,2	129	212,47
180,7	180,0	179,4	178,7	178,1	177,4	176,8	176,1	175,5	174,8	174,2	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,7	165,1	164,4	130	214,21

Essais de 50 échantillons de sucres bruts exotiques classés par nuances depuis la plus sombre jusqu'à la plus blanche.

NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.	NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.
			p. 100				p. 100
1	Brésil. . . .	Brun foncé . . .	81	26	Bourbon . . .	Jaunâtre clair.	91
2	Martinique .	Id.	80	27	Martinique . .	Id.	89
3	Bourbon . .	Brun jaune . . .	81,5	28	La Havane . .	Id.	90
4	Surinam . .	Id.	87	29	Id.	Id.	93
5	Brésil. . . .	Id.	84	30	Id.	Id.	91
6	Bourbon . .	Rougeâtre. . . .	84	31	Guadeloupe. .	Id.	88,5
7	Java.	Id.	88,5	32	Bourbon . . .	Id.	93
8	Bourbon . .	Gris sombre. . .	84	33	Guadeloupe. .	Id.	85,5
9	Guadeloupe.	Id	83	34	Id.	Id.	92
10	Java.	Rougeâtre clair .	81	35	Id.	Id.	94
11	Bourbon . .	Id.	91,5	36	Id.	Id.	94,5
12	Égypte . . .	Id.	86	37	Id.	Id.	95
13	Brésil. . . .	Id.	82	38	Bourbon . . .	Id.	95
14	Id.	Id	86	39	La Havane . .	Id.	96,5
15	Surinam . .	Brun clair. . . .	91	40	Bourbon . . .	Id.	96
16	Guadeloupe.	Brun jaunâtre. .	87	41	Guadeloupe. .	Id.	94
17	Surinam . .	Id.	91,5	42	Id.	Id.	95
18	Bourbon . .	Gris jaunâtre . .	90,5	43	Marie-Galante	Id.	95
19	Martinique .	Id.	86	44	Guadeloupe. .	Id.	95
20	Id.	Id.	89	45	Id.	Gris très clair.	96
21	Id.	Id.	89,5	46	Id.	Id	96,5
22	Id.	Jaunâtre. . . .	90,5	47	Id.	Id.	97
23	Brésil. . . .	Id.	92	48	Bourbon . . .	Presque blanc.	96,5
24	Guadeloupe.	Id.	83	49	Guadeloupe. .	Id.	99
25	Id.	Jaune rougeâtre.	90	50	Nouv.-Orléans	Blanc.	100

Essais de betteraves.

LIEUX de CULTURE.	ESPÈCES.	POIDS des racines.	DATES de l'arrachage.	DATES des essais.	SECTIONS des racines.	DENSITÉS DES JUS à + 15° températ.	NOTATIONS DIRECTES des jus.	NOTATIONS INDIRECTES. Température.	Déviation.	SOMMES des inversions.	SUCRE contenu dans 1 litre de jus.
		gr.	1847.	1847.							gr.
Verrières (Seine-et-Oise) . . .	Jaune d'Allemagne . .	300	3 sept.	8 sept.	Totalité.	103,1	35,55	18°	8,25	41	51,06
Id.	Id	300	id.	id.	Id. . .	104,6	60,5	20	17,60	78,1	95,53
Id.	Id	300	id.	9 sept.	Id. . .	104,6	60,5	18	17,05	77,55	93,88
Id.	Disette à peau rouge. . .	300	id.	id.	Id. . .	106,7	94,6	21	27,5	122,1	151,53
Id.	Id	400	id.	id.	Id. . .	105,5	77	22	20,9	97,9	121,88
Id.	Blanche . . .	410	14 sept.	16 sept.	Id. . .	105,9	84,7	22	22	106,7	131,76
Id.	Id	280	id.	17 sept.	Id. . .	106,3	89,65	22	25,3	114,95	141,65
Id.	Disette. . . .	300	id.	id.	Id. . .	105,5	77	21	23	100	123,53
Id.	Jaune d'Allemagne . .	350	id.	18 sept.	Id. . .	104,3	58,3	20	13,75	72,05	88,94
Id.	Id	350	id.	19 sept.	Id. . .	104,8	60,5	18	17,6	78,1	95,53
Id.	Blanche . . .	850	30 sept.	2 oct.	Id. . .	104,6	59,4	23	14,85	74,25	92,23
Id.	Id	214	id.	3 oct.	Id. . .	106,7	88	18	26,4	114,4	140
Id.	Jaune d'Allemagne . .	600	id.	id.	Id. . .	104,6	63,8	20	17,6	81,4	100,47
Id.	Id	250	id.	id.	Id. . .	105	66,55	23	20,9	87,4	108,70
Id.	Disette. . . .	500	id.	4 oct.	Id. . .	106	85,8	18	26,95	112,75	138,35
Id.	Id	400	id.	id.	Id. . .	106,1	86,35	21	27,5	113,85	140
Santes (Nord) . .	Blanche . . .	1,500	1 nov.	5 nov.	Centre .	105	61,6	16	18,7	80,3	97,17
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Tête . .	105,2	62,7	13	20	83,7	100,47
Verrières (Seine-et-Oise) . . .	Blanche . . .	200	10 nov.	12 nov.	Centre .	105,6	64,9	17	23,65	88,55	107,06
Id.	Id	200	id.	18 nov.	Tête . .	106	81,4	17	27,5	108,9	131,76
Santes (Nord) .	Jaune. . . .	1,500	15 déc.	16 déc.	Id. . .	105,4	63,8	12	18,15	81,95	97,17
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,4	68,2	14	19,8	88	105,41
Id.	Blanche . . .	1,500	id.	id.	Tête . .	106	81,4	17	25,3	106,7	130,12
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,8	75,9	22	25,3	101,2	125,17
			1848.	1848.							
Id.	Blanche . . .	1,500	1er janv.	3 janv.	Tête . .	104,7	55,55	17	15,95	71,5	87,29
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105	66	15	21,45	87,45	105,41
Id.	Jaune	1,500	id.	5 janv.	Tête . .	105,2	63,25	14	18,70	81,95	98,82
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,4	68,75	15	20,35	89,10	107,06
Lisandré (Côtes-du-Nord). . .	Blanche . . .	1,500	15 janv.	23 janv.	Totalité.	103,4	27,5	13	9,9	37,4	44,47
Id.	Rose.	1,000	id.	id.	Id. . .	105,5	56,1	10	22	78,1	92,23
Santes (Nord) . .	Blanche . . .	1,700	18 janv.	20 janv.	Tête . .	105	57,2	10	17,6	74,8	88,94
Id.	Même racine.	1,700	id.	id.	Centre .	105,4	69,3	10	23,1	92,4	108,70
Id.	Jaune	1,300	id.	26 janv.	Tête . .	104,6	48,4	15	13,2	61,6	74,11
Id.	Même racine.	1,300	id.	id.	Id. . .	104,6	56,1	10	17,5	73,6	88,94

GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes*, des substances neutres solubles dans l'eau, qui se gonflent considérablement dans ce liquide, sont insolubles dans l'alcool et l'éther, et toujours incristallisables.

Les gommes produisent en outre de l'acide mucique, lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

Les gommes peuvent se diviser en trois espèces : l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*. (M. Guérin.)

ARABINE. $C^{12}H^{11}O^{11}$ (à 100°).

Cette espèce de gomme est la plus importante.

L'arabine se présente en fragments irréguliers, d'une cassure brillante et conchoïde ; elle est inodore, insipide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est égale à 1,4. Elle contient ordinairement 2 ou 3 centièmes de principes inorganiques.

Lorsqu'on chauffe l'arabine à 130°, elle perd 1 équivalent d'eau et devient isomérique avec l'amidon.

Le chlore s'unit à l'arabine et produit un acide particulier, incristallisable, déliquescent, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Les acides transforment l'arabine en dextrine, puis en glucose.

La potasse caustique convertit, à une haute température, l'arabine en un mélange d'acétate, de formiate et de métacétonate de potasse. (M. Gottlieb.)

Distillée avec de la chaux, l'arabine dégage un mélange d'acétone et de métacétone. (Fremy.)

La dissolution d'arabine présente une consistance particulière que l'on appelle *consistance gommeuse*. Elle dévie à gauche la lumière polarisée. Elle laisse après son évaporation un vernis brillant.

La viscosité des dissolutions d'arabine fait obstacle au dépôt des corps divisés qu'elles peuvent tenir en suspension. C'est pour cela que l'on ajoute toujours dans l'encre une certaine quantité de gomme qui s'oppose à la précipitation du gallate et du tannate de fer.

Si l'on triture une dissolution concentrée d'arabine avec le quart de son poids de borax, elle se prend en une masse gélatineuse. Plusieurs sels à réaction alcaline produisent le même phénomène.

L'arabine est précipitée de sa dissolution par le sulfate de peroxyde de fer, l'azotate de mercure, le sous-azotate et le sous-acétate de plomb.

Certains oxydes s'unissent à l'arabine.

Les combinaisons d'arabine avec les alcalis et les oxydes alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

L'*arabinate de plomb* $PbO,C^{12}H^{10}O^{10},HO$ est le précipité caillebotté et insoluble dans l'eau, que l'on obtient :

1° En précipitant du sous-azotate ou du sous-acétate de plomb par une dissolution de gomme ;

2° En versant de l'azotate de plomb dans une dissolution de gomme additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque.

3° En faisant digérer du protoxyde de plomb avec une dissolution de gomme.

L'*arabinate de cuivre* est amorphe et de couleur bleue ; il se dissout dans l'eau ; la liqueur peut être portée à l'ébullition sans déposer de protoxyde rouge de cuivre : cette réaction caractéristique sert à distinguer la gomme de la dextrine.

Pour obtenir l'arabinate de cuivre, on verse du sulfate de cuivre dans une dissolution de gomme arabique additionnée de potasse.

Usages.

La gomme arabique est de l'arabine presque pure.

Les usages de la gomme arabique sont très nombreux.

Elle sert dans la fabrication de l'encre et du cirage.

On l'emploie pour gommer les toiles, lustrer les tissus, épaissir les mordants et les couleurs.

Enfin, en médecine, on l'administre comme adoucissant sous forme de pastilles ou à l'état de sirop.

CÉRASINE.

Cette substance se trouve mêlée à l'arabine, dans la gomme des cerisiers, des amandiers, des pruniers. Elle paraît insoluble dans l'eau froide, et se transforme en arabine par l'action prolongée de l'eau bouillante ; elle est isomérique avec l'arabine et ne précipite pas le sulfate de peroxyde de fer.

BASSORINE.

Ce corps est abondant dans la gomme adragante, et s'y trouve toujours mélangé avec une certaine quantité d'amidon ; il a la propriété de se gonfler considérablement dans l'eau et de former un mucilage. Il peut être représenté dans sa composition par du charbon et de l'eau.

La bassorine, soumise à l'action de l'eau bouillante, se convertit en arabine et donne de l'acide mucique, quand on la traite par l'acide azotique.

On peut extraire de la graine de lin, des pepins de coing, de la mauve, de la guimauve, de la bourrache, etc., des corps qui, comme la basso-

rine, forment dans l'eau froide une sorte d'empois : ces *mucilages* ne doivent pas être considérés comme formés de principes immédiats purs ; on peut toujours en retirer de l'amidon et une certaine proportion des gommes dont nous venons de donner les caractères.

ACIDE MUCIQUE. $C^{12}H^{8}O^{14},2HO$.

C^{12}	900,00	34,28
H^{8}	100,00	3,80
O^{14}	1400,00	53,33
$(HO)^{2}$	225,00	8,59
	2625,00	100,00

L'acide mucique a été découvert par Scheele en 1780.

Propriétés.

L'acide mucique cristallise en tables incolores à base carrée. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 6 parties d'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge cramoisi.

Lorsqu'on le soumet pendant longtemps à l'action de l'eau bouillante, il s'hydrate, éprouve une modification isomérique, et se transforme en un acide plus soluble et plus énergique que l'acide mucique ; dans cet état il forme des sels différents des mucates.

Chauffé avec de la potasse caustique, l'acide mucique se convertit en un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse.

Préparation.

On obtient l'acide mucique en faisant bouillir 1 partie de gomme avec 4 parties d'acide azotique d'une densité de 1,35, étendu du quart de son poids d'eau. La liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide mucique. Cet acide doit être purifié, car il retient toujours du mucate de chaux : il faut le combiner avec de la potasse, le précipiter par un acide, et le purifier ensuite par cristallisation.

La gomme n'est pas la seule substance qui puisse produire cet acide, car le sucre de lait et la pectine se convertissent aussi en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique. La formation de cet acide est presque toujours accompagnée de celle de l'acide oxalique.

MUCATES.

L'acide mucique est bibasique ; les mucates ont pour formule générale : $(MO)^{2},C^{12}H^{8}O^{14}$.

Les sels à base d'alcali sont très solubles dans l'eau ; les autres mucates sont à peu près insolubles.

Lorsqu'on verse un acide dans la dissolution aqueuse d'un mucate, il se dépose de l'acide mucique.

Les mucates, chauffés fortement, répandent une odeur de caramel.

La composition des principaux mucates a été déterminée par Hagen.

Mucate de potasse. $(KO)^2,C^{12}H^8O^{14},HO$. — Ce sel est blanc et grenu ; il perd son eau de cristallisation à 100°. On l'obtient en neutralisant une dissolution d'acide mucique par de la potasse.

Bimucate de potasse. $KO,HO,C^{12}H^8O^{14},HO$. — Le bimucate de potasse forme de petits cristaux transparents et solubles dans l'eau.

Pour l'obtenir, on partage une dissolution d'acide mucique en deux parties égales : l'une de ces parties est saturée par de la potasse ; on ajoute ensuite dans la liqueur la partie qui a été mise en réserve, et l'on évapore convenablement ce mélange.

Mucate de soude. $(NaO)^2,C^{12}H^8O^{14},9HO$. — Ce sel s'obtient en cristaux limpides ; il perd 8 pour 100 d'eau à 100°.

Mucate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^{12}H^8O^{14}$. — Le mucate neutre d'ammoniaque forme des prismes aplatis, inodores, insipides et solubles dans l'eau.

Ce sel se ramollit à 220°, et se décompose à quelques degrés au-dessus de cette température.

Nous reviendrons plus loin sur cette décomposition.

On obtient le mucate d'ammoniaque en abandonnant à elle-même une dissolution d'acide mucique qui a été neutralisée à chaud par du carbonate d'ammoniaque.

Mucate de lithine. — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles incolores et brillantes ; il est très soluble dans l'eau.

Mucate de baryte. $(BaO)^2,C^{12}H^8O^{14},3HO$. — Le mucate de baryte est cristallin. Pour l'obtenir, on verse du chlorure de baryum dans une dissolution d'acide mucique, puis on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur.

On obtient aussi le mucate de baryte en mélangeant des dissolutions de chlorure de baryum et de mucate d'ammoniaque ; mais dans ce cas la précipitation est lente et doit être activée, soit par l'agitation, soit par l'ébullition de la liqueur.

Mucate de chaux. $(CaO)^2,C^{12}H^8O^{14},3HO$. — Ce sel est blanc, pulvéru-

lent, peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'acide acétique. On le produit en mélangeant des dissolutions de mucate d'ammoniaque et de chlorure de calcium.

Mucate de magnésie. $(MgO)^2,C^{12}H^8O^{14},4HO$. — Le mucate de magnésie est le précipité blanc que l'on obtient en mélangeant des dissolutions concentrées de mucate d'ammoniaque et de sulfate de magnésie.

Mucates d'alumine. — Lorsqu'on traite l'alumine hydratée par une dissolution bouillante d'acide mucique, il se forme un sel neutre qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Les eaux mères de ce sel donnent, par la concentration, un bimucate d'alumine cristallin et très soluble dans l'eau.

Mucate de protoxyde de fer. $(FeO)^2,C^{12}H^8O^{14},4HO$ (à 100°). — Le mucate de fer est blanc, pulvérulent et inaltérable à l'air. Ce sel, chauffé à 150°, se transforme en une masse brune spontanément inflammable à l'air.

On obtient le mucate de protoxyde de fer en précipitant du sulfate de fer au minimum par du mucate de soude.

Mucate de sesqui-oxyde de chrôme et de potasse. $Cr^2O^3,KO,C^{12}H^8O^{14},7HO$. — Ce sel s'obtient en faisant réagir de l'acide mucique sur du bichromate de potasse. (Malaguti.)

Mucate de plomb. $(PbO)^2,C^{12}H^8O^{14},2HO$ (à 100°). — Le mucate de plomb offre l'aspect d'une poudre blanche grenue. Il est insoluble dans l'eau et devient anhydre à 150°, en prenant une coloration d'un brun jaunâtre.

On produit le mucate de plomb en mélangeant des dissolutions d'acide mucique et d'acétate de plomb.

Mucate de plomb ammoniacal. — Ce mucate se forme quand on mélange des dissolutions de mucamide et d'acétate de plomb ammoniacal.

Sous-mucate de plomb. — Ce sel est insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant une dissolution de mucate d'ammoniaque dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique.

Mucate de cuivre. $(CuO)^2,C^{12}H^8O^{14},HO$ (à 100°). — Le mucate de cuivre est bleuâtre, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Ce sel prend naissance quand on mélange des dissolutions de mucate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre.

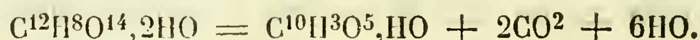
Mucate d'argent. $(AgO)^2,C^{12}H^8O^{14}$. — Le mucate d'argent est le précipité blanc et caillebotté que l'on produit en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de mucate d'ammoniaque.

Mucate de mercure. — Ce sel est blanc; il se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions d'acide mucique et d'azotate de protoxyde de mercure.

ACIDE PYROMUCIQUE. $C^{10}H^3O^5,HO$.

C^{10}	750,00	53,57
H^3	37,50	2,67
O^5	500,00	35,71
HO	112,50	8,05
	1400,00	100,00

Lorsqu'on soumet l'acide mucique à la distillation, il perd de l'eau, de l'acide carbonique, se change en *acide pyromucique*, selon l'équation :



$$C^{12}H^8O^{14},2HO = C^{10}H^3O^5,HO + 2CO^2 + 6HO.$$

Propriétés.

L'acide pyromucique pur offre l'aspect de lamelles incolores et brillantes. Il est inodore, fusible à 130° et volatil sans décomposition. Il se dissout dans 26 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

L'acide pyromucique est isomérique avec l'acide pyroméconique; mais on distingue facilement ces deux acides aux caractères suivants :

1° L'acide pyromucique communique une teinte verdâtre aux sels de peroxyde de fer, tandis que l'acide pyroméconique les colore en rouge de sang.

2° L'acide pyromucique précipite le sous-acétate de plomb, tandis que l'acide pyroméconique ne produit aucun trouble dans la dissolution de ce sel.

L'acide pyromucique présente la même composition que l'acide citraconique ; mais il en diffère par ses propriétés.

PYROMUCATES.

Les pyromucates ont pour formule générale : $MO,C^{10}H^3O^5$.

La plupart des pyromucates sont solubles dans l'eau. Ils se dissolvent tous dans un excès d'acide.

Pyromucate de potasse. — Ce sel est blanc, grenu et déliquescent à l'air. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur du pyromucate de potasse, il se

forme une huile très dense, de couleur rouge, et il se dégage une odeur pénétrante, semblable à celle qui se manifeste dans l'action du brôme sur le citraconate neutre de potasse. (M. Cahours.)

Pyromucate de soude. — Le pyromucate de soude est moins déliquescent que le précédent ; il cristallise difficilement.

Les *pyromucates de baryte*, *de strontiane* et *de chaux* sont cristallins, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pyromucate de protoxyde de fer. — Ce sel est très soluble dans l'eau. On le prépare en attaquant du fer par une dissolution d'acide pyromucique.

Pyromucate de nickel. — Le pyromucate de nickel est un précipité vert-pomme.

Pyromucate de zinc. — Le pyromucate de zinc est blanc. Pour l'obtenir on attaque du zinc par une dissolution bouillante d'acide pyromucique.

Pyromucate de plomb. — Ce sel est blanc et peu soluble dans l'eau. Il présente une propriété qui peut servir à caractériser l'acide pyromucique :

Lorsqu'on évapore sa dissolution, il se précipite à l'état de gouttelettes huileuses, et se rend à la surface du liquide ; puis après le refroidissement, il devient visqueux, perd sa transparence et acquiert une certaine dureté.

Le pyromucate de plomb s'obtient en versant de l'acide pyromucique ou un pyromucate alcalin dans une dissolution de sous-acétate de plomb.

On le produit aussi en traitant du carbonate de plomb par une dissolution bouillante d'acide pyromucique.

Pyromucate de cuivre. — Le pyromucate de cuivre est cristallin, d'un bleu verdâtre et peu soluble dans l'eau.

Pyromucate d'argent. $AgO,C^{10}H^{3}O^{5}$. — Le pyromucate d'argent forme de petites paillettes blanches, solubles dans l'eau.

La dissolution de ce sel noircit quand on l'évapore.

Pyromucate de mercure. — Ce sel est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau.

MUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE BI-AMIDÉE.

L'éther mucique, mis en contact avec l'ammoniaque liquide, se transforme sur-le-champ en mucamide ; cette substance est blanche, légèrement soluble dans l'eau bouillante.

A 220°, le mucate d'ammoniaque se ramollit, se colore, dégage de l'acide carbonique, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide pyromucique, une amide particulière, la *pyromucamide bi-amidée*, et laisse un résidu de charbon et de paracyanogène.

A 200°, la mucamide brunit ; à 208°, elle dégage de l'eau ; à 220°, elle se ramollit, fond et donne de la pyromucamide bi-amidée, de l'acide pyromucique, de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque ; à 240°, la décomposition est terminée ; le résidu est composé de charbon et de paracyanogène.

La pyromucamide bi-amidée cristallise en lames hexagonales ou octogonales, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 150° et d'une saveur extrêmement sucrée.

La pyromucamide cristallise en prismes droits à quatre pans, à base rectangulaire, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau, fusibles à 130°, d'une saveur à peine sucrée.

SAPONINE. $C^{26}H^{23}O^{16}$.

C^{26}	1950,00	50,81
H^{23}	287,50	7,49
O^{16}	1600,00	41,70
	3837,50	100,00

Cette substance a été découverte par M. Bussy, dans la saponaire d'Égypte.

Propriétés.

La saponine est blanche, incristallisable, d'une saveur douce qui devient ensuite âcre et astringente : c'est un sternutatoire puissant. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau. Sa dissolution mousse comme celle du savon ; elle laisse pour résidu, lorsqu'on l'évapore à sec, un vernis brillant et très friable.

L'alcool étendu dissout de grandes quantités de saponine, tandis que l'alcool absolu n'en prend que 1/50 de son poids.

Étant soluble à la fois dans l'eau et l'alcool, la saponine peut servir à préparer des émulsions laiteuses avec des résines, du camphre, des

huiles, etc. La viscosité de ses dissolutions permet de leur faire tenir en suspension des corps très denses. Ainsi le mercure, agité avec une dissolution alcoolique de saponine, se divise en petites gouttelettes qui restent suspendues pendant plusieurs mois dans la liqueur. (M. Lebœuf.)

Lorsqu'on soumet la saponine à la distillation, elle noircit, se boursoufle et donne une huile empyreumatique acide.

L'acide azotique concentré et bouillant attaque la saponine : il se produit dans la réaction un corps résineux jaune, de l'acide mucique et de l'acide oxalique.

La saponine présente une propriété caractéristique qui permet de la distinguer facilement des autres principes immédiats : elle se convertit, sous l'influence des acides affaiblis ou des dissolutions alcalines étendues, en un acide particulier qui a été nommé *acide esculique*. (Fremy).

L'eau de baryte, versée dans une dissolution de saponine, y forme un précipité blanc, soluble dans l'eau et dans les dissolutions de saponine.

L'acétate neutre de plomb ne trouble pas les dissolutions de saponine; mais le sous-acétate de plomb les précipite en blanc.

Dans certains pays on emploie la saponine, ou du moins les parties végétales qui la contiennent, pour dégraisser les laines qui pourraient être altérées par les dissolutions alcalines.

État naturel. — Extraction.

La saponine paraît être assez répandue dans le règne végétal ; MM. Boutron et Henry l'ont trouvée en effet dans l'écorce du *Quillaia saponaria;* elle existe aussi en quantité considérable dans le marron d'Inde (Fremy). M. Bussy a obtenu la saponine en traitant la saponaire d'Égypte pulvérisée, par l'alcool à 90° bouillant ; la saponine se précipite par le refroidissement sous forme de flocons blancs.

ESCULINE.

L'esculine a été trouvée dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*).

Cette substance est cristallisable, incolore, amère, inodore, peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, plus soluble dans les mêmes liquides bouillants, et à peu près insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'esculine paraît incolore par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme augmente sous l'influence des alcalis (Trommsdorff). Le chlore la colore en rouge. Elle précipite en blanc jaunâtre le sous-acétate de plomb, et réduit à l'état de protoxyde les sels de cuivre dissous dans la potasse. (M. Zwenger.)

L'esculine, soumise en vase clos à l'action d'une chaleur graduellement croissante, fond à 160°, puis se décompose en donnant naissance

à divers produits, parmi lesquels se trouve une substance cristallisable, l'*esculétine*.

Lorsqu'on brûle l'esculine au contact de l'air, elle répand la même odeur que le sucre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus convertissent l'esculine en glucose et en esculétine.

La même transformation s'opère sous l'influence de l'amygdaline (qui provient des amandes douces).

Pour obtenir l'esculine, il faut épuiser l'écorce du marronnier d'Inde par l'eau, précipiter l'extrait aqueux par l'acétate de plomb ; recueillir le précipité sur un filtre, le laver, le mettre en suspension dans de l'eau bouillante; faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, et la filtrer pendant qu'elle est chaude. Elle dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires d'esculine.

ESCULÉTINE.

Cette substance présente l'aspect d'aiguilles ou de paillettes brillantes, qui sont amères, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, plus solubles à chaud dans les mêmes dissolvants, et à peu près insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse d'esculétine est dichroïque : elle paraît jaunâtre par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme s'accroît sous l'influence d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque (M. Zwenger).

L'esculétine, chauffée graduellement, perd 6,64 pour 100 d'eau à 100°, fond au-dessus de 270°, et distille ensuite en s'altérant (M. Zwenger).

L'acide azotique bouillant convertit l'esculétine en acide oxalique. L'acide chlorhydrique la dissout sans l'altérer. L'acide sulfurique concentré et chaud la décompose.

Les alcalis dissolvent l'esculétine en prenant une teinte d'un beau jaune d'or; la dissolution d'esculétine dans l'ammoniaque bouillante laisse cristalliser par le refroidissement un corps jaune (*esculétate d'ammoniaque*), qui se décompose rapidement au contact de l'air.

L'esculétine colore en vert foncé les sels de fer au maximum. Elle réduit à l'ébullition l'azotate d'argent, les sels de cuivre dissous dans la potasse, et forme dans les dissolutions d'acétate de plomb un précipité gélatineux de couleur jaune (*esculétate de plomb*) qui, séché à 100°, renferme :

Carbone.	28,71
Hydrogène.	1,19
Oxyde de plomb.	57,66

(MM. Rochleder et Schwartz.)

On obtient l'esculétine :

1° En abandonnant à elle-même, dans un endroit chaud, une dissolution d'esculine saturée à froid et additionnée d'émulsine (retirée des

amandes douces). Le mélange se trouble, perd son amertume et dépose de petits cristaux d'esculétine.

2° En faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide chlorhydrique dans lequel on a ajouté de l'esculine. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline qu'on dissout à chaud dans l'alcool, après l'avoir lavée à l'eau froide. La dissolution alcoolique étant ensuite précipitée par l'acétate de plomb, donne de l'esculétate de plomb qu'il suffit de traiter par l'acide sulfhydrique pour mettre l'esculétine en liberté. (M. Zwenger.)

ACIDE ESCULIQUE. $C^{26}H^{23}O^{12}$.

C^{26}	1950,00	56,72
H^{23}	287,50	8,36
O^{12}	1200,00	34,92
	3437,50	100,00

Cet acide a été découvert en soumettant la saponine contenue dans les marrons d'Inde à l'action des acides et des alcalis. (Fremy.)

L'acide esculique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se dépose de cette dissolution en cristaux grenus. L'acide azotique l'attaque et le transforme en une substance résineuse jaune qui est azotée.

Les esculates alcalins sont solubles dans l'eau, avec laquelle ils forment des gelées. Ces sels cristallisent dans l'alcool.

Les autres esculates sont insolubles. L'acide esculique est un acide très faible, qui, sous plusieurs rapports, peut être comparé aux acides gras.

Pour produire facilement l'acide esculique au moyen des marrons d'Inde, on les dessèche, on les réduit en poudre et on les épuise par de l'alcool qui dissout la saponine. Cette dissolution est évaporée à consistance sirupeuse, puis traitée à chaud par de la potasse étendue ; il se forme une combinaison de matière colorante et de potasse, et un esculate alcalin. La combinaison des matières colorantes et de la potasse est insoluble dans l'alcool faible, tandis que l'esculate de potasse y est soluble. En traitant l'esculate de potasse par un acide, on précipite l'acide esculique, qu'on purifie par des lavages à l'eau froide.

GLYCYRRHIZINE, OU SUCRE DE RÉGLISSE. $C^{36}H^{22}O^{12},2HO$.

C^{36}	2700,00	61,36
H^{22}	275,00	6,25
O^{12}	1200,00	27,27
$(HO)^2$	225,00	5,12
	4400,00	100,00

La glycyrrhizine se trouve dans l'extrait aqueux de la racine de réglisse (*Glycyrrhiza glabra*). On peut la précipiter de sa dissolution par de l'acétate de plomb ou par des acides. On l'obtient ordinairement en précipitant l'infusion de réglisse par l'acide sulfurique, lavant le précipité à l'eau froide et le dissolvant ensuite dans l'alcool. Ce liquide, soumis à l'évaporation, laisse la glycyrrhizine pure. Cette substance est d'un brun jaune, brillante et amorphe. Sa saveur est douce et sucrée ; elle est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'eau acidulée ; elle est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. La glycyrrhizine ne fermente pas. Elle produit, avec l'oxyde de plomb, un composé qui a pour formule $(PbO)^2,C^{36}H^{22}O^{12}$ (M. Lade). L'acide azotique la convertit en un corps jaune qui est représenté par $C^{36}H^{23}O^{17}$.

PHLORIDZINE. $C^{14}H^{16}O^{14}$.

C^{14}	1050,00	39,62
H^{16}	200,00	7,54
O^{14}	1400,00	52,84
	2650,00	100,00

La phloridzine a été découverte par MM. de Konink et Stas, dans l'écorce fraîche du pommier. Cette substance existe dans les écorces de poirier, de cerisier et de pommier : les propriétés de la phloridzine ont été surtout examinées par M. Stas.

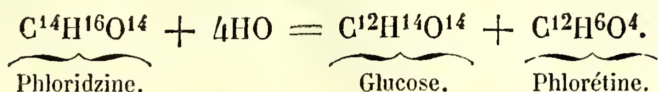
Propriétés.

La phloridzine cristallise en aiguilles longues et soyeuses, d'une saveur légèrement amère ; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent très facilement ; elle est presque insoluble dans l'éther.

La phloridzine se déshydrate à 100°, fond vers 109° et se décompose vers 200°, en donnant naissance à une matière rouge, la *rufine*. La rufine

est friable, très soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'éther. Elle s'altère par un contact prolongé avec l'eau bouillante, et forme avec l'acide sulfurique concentré une combinaison de couleur rouge.

Les acides étendus dédoublent la phloridzine en glucose et en une nouvelle substance que l'on nomme *phlorétine :*



$$\underbrace{C^{14}H^{16}O^{14}}_{\text{Phloridzine.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Phlorétine.}}$$

Sous l'influence de l'acide azotique concentré, la phloridzine se transforme en acide oxalique et *phlorétine nitrée* $C^{24}H^{11}(AzO^{4})O^{8}$.

La phloridzine se combine avec la chaux et la baryte. Sa dissolution aqueuse précipite le sous-acétate de plomb.

Lorsqu'on maintient la phloridzine en fusion dans un courant de gaz ammoniac, elle absorbe 12 pour 100 en poids de ce gaz. Le composé ammoniacal ainsi obtenu se conserve facilement à l'abri de l'air ; mais, par l'action de l'oxygène, il devient successivement jaune, rouge, et finit par former un composé ammoniacal bleu, nommé *phloridzéate d'ammoniaque* (M. Stas). Le phloridzéate d'ammoniaque se produit dans les mêmes circonstances que l'orcéine ; ses reflets sont cuivreux et métalliques comme ceux du bleu de Prusse ou de l'indigo. Il est très soluble dans l'eau et lui communique une teinte bleue très riche ; il est insoluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. La dissolution de phloridzéate d'ammoniaque précipite les sels de fer, de zinc, de plomb et d'argent. Tous les agents de réduction, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, décolorent la dissolution du phloridzéate d'ammoniaque ; la liqueur reprend sa couleur bleue sous l'influence de l'oxygène. En traitant le phloridzéate d'ammoniaque par un acide, on obtient un corps brun rougeâtre que l'on considère comme de la *phloridzéine*. Cette dernière substance peut être représentée dans sa composition par de la phloridzine qui aurait absorbé de l'oxygène et de l'ammoniaque.

La phloridzéine est incristallisable, amère, soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Elle se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, et se transforme en une matière brune lorsqu'on la traite par la potasse ou par la soude.

Préparation.

On obtient la phloridzine en traitant l'écorce de pommier par de l'alcool faible. L'extrait alcoolique, décoloré par le charbon animal et suffisamment concentré, laisse cristalliser la phloridzine par le refroidissement.

PHLORÉTINE. $C^{12}H^6O^4$.

C^{12}	900,00	65,45
H^6	75,00	5,45
O^4	400,00	29,10
	1375,00	100,00

La phlorétine est cristallisable, d'une saveur sucrée, peu soluble dans l'eau même bouillante, peu soluble dans l'éther, et soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique bouillant. Elle fond à 180° et se décompose ensuite. Elle se combine avec l'ammoniaque comme la phloridzine. Elle s'unit à l'oxyde de plomb et produit un composé qui a pour formule $(PbO)^2,C^{12}H^6O^4$. L'acide azotique la convertit en *phlorétine nitrée* $C^{24}H^{11}(AzO^4)O^8$.

La phlorétine nitrée est amorphe, de couleur brune, insoluble dans l'eau et les acides affaiblis, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis. Elle se décompose à 150° en dégageant du bi-oxyde d'azote. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte d'un rouge de sang.

Pour obtenir la phlorétine, il suffit de dissoudre à froid la phloridzine dans un acide étendu et de chauffer la liqueur à 90°. La phlorétine se dépose alors à l'état cristallin.

ARBUTINE. $C^{32}H^{22}O^{19}$.

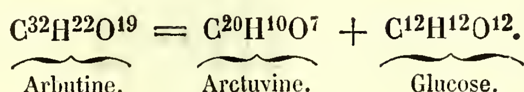
C^{32}	2400,00	52,45
H^{22}	275,00	6,01
O^{19}	1900,00	41,54
	4575,00	100,00

L'arbutine, découverte par M. Kavalier dans les feuilles de busserole, présente l'aspect d'aiguilles incolores groupées en faisceaux.

Cette substance est amère, fusible, soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. La dissolution aqueuse d'arbutine ne précipite pas les sels de fer au maximum, l'acétate et le sous-acétate de plomb. Lorsqu'on la place pendant quelque temps dans un endroit chaud, après l'avoir additionnée d'émulsine (provenant des amandes douces), elle brunit et donne ensuite, par l'évaporation au bain-marie, un résidu brun d'où l'éther extrait une nouvelle substance, l'*arctuvine* $C^{20}H^{10}O^7$.

La production de l'arctuvine est toujours accompagnée de la formation

d'une quantité indéterminée de glucose. Ce dédoublement est facile à comprendre On a en effet :



$$\underbrace{C^{32}H^{22}O^{19}}_{\text{Arbutine.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{7}}_{\text{Arctuvine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

L'arctuvine est cristallisable, fusible, volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle précipite le sous-acétate de plomb additionné de quelques gouttes d'ammoniaque, et communique au perchlorure de fer une coloration bleue, qui vire d'abord au vert, puis au jaune brunâtre.

Sous la double influence de l'air et de l'ammoniaque, l'arctuvine noircit et se convertit en un corps nouveau, l'*arctuvéine*.

D'après M. Kawalier, les feuilles de busserole renferment une matière sucrée qui détermine, comme l'émulsine, la transformation de l'arbutine en arctuvine.

Pour se procurer l'arbutine, il faut précipiter une infusion aqueuse de feuilles de busserole par l'acétate de plomb, faire passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans la liqueur filtrée, enlever le sulfure de plomb qui s'est formé, et concentrer jusqu'à consistance sirupeuse. L'arbutine se dépose au bout de quelque temps en aiguilles jaunâtres qu'on soumet à de nouvelles cristallisations après les avoir décolorées par le charbon animal.

On peut encore extraire des végétaux un grand nombre de corps neutres, dont l'étude, fort incomplète jusqu'à ce jour, ne nous permet pas de préciser ici les caractères chimiques. Nous nous bornerons donc à indiquer dans le tableau suivant les noms, les propriétés principales et l'origine de ceux de ces corps qui sont le mieux connus.

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Anémonine. . .	Carbone . . 61,94 62,16 62,01 54,8 Hydrogène. 4,31 4,37 4,17 4,4 Oxygène . . (Fehling.) (Lœwig et Weidmann.)	L'anémonine est blanche, cristallisable, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se ramollit vers 150°, puis se décompose en dégageant de l'eau, des vapeurs âcres et en laissant un résidu de charbon. Le chlore attaque à chaud l'anémonine en produisant de l'acide chlorhydrique et un corps huileux particulier. L'acide chlorhydrique dissout l'anémonine sans l'altérer. L'acide azotique la convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré la charbonne. Les alcalis transforment l'anémonine en un acide peu connu, l'*acide anémonique* (MM. Lœwig et Weidmann). Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition une dissolution aqueuse d'anémonine sur l'oxyde de plomb ou le carbonate d'argent, il se forme de l'*anémonate de plomb* (Fehling) ou de l'*anémonate d'argent*. L'anémonine est vénéneuse.	L'anémonine provient des feuilles d'*Anemone pulsatilla*. (Heyer.)
Antiarine. . . .	Carbone . . 62,54 62,20 Hydrogène. 7,48 7,39 Oxygène . . (Mulder.)	L'antiarine se présente en lamelles blanches, d'un éclat nacré, qui sont inodores, solubles dans 251 parties d'eau froide, 24,7 parties d'eau bouillante, 70 parties d'alcool froid, 28 parties d'éther froid et dans les acides étendus. Soumise à l'action de la chaleur, l'antiarine perd 13,4 pour 100 d'eau de cristallisation à 112°, fond à 220°, puis commence à se décomposer en dégageant des vapeurs acides. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique dissolvent l'antiarine sans l'altérer. L'acide sulfurique la colore en brun. L'action de l'antiarine sur l'économie animale est extrêmement énergique : une petite quantité d'antiarine, appliquée sur une plaie, détermine des vomissements, des convulsions, et enfin la mort.	On retire l'antiarine de l'*Upas antiar*, gomme-résine qui découle de l'*Antiaris toxicaria*, et dont les indigènes de Java se servent pour empoisonner leurs flèches. (M. Mulder.)
Asclépion. . . .	Carbone . . 74,85 74,51 Hydrogène. 10,77 10,45 Oxygène . . (List.)	Ce corps est cristallin, incolore, insipide, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique, l'essence de térébenthine, l'huile de naphte, et très soluble dans l'éther. Il fond à 104° et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. Une température plus élevée le décompose. La potasse en dissolution aqueuse et bouillante ne lui fait subir aucune altération.	L'asclépion s'extrait du suc laiteux que fournit l'*Asclepias syriaca*. (M. List.)
Bryonine. . . .	. . . .	La bryonine est amorphe, brune, rouge ou d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa saveur est d'abord sucrée, mais elle	La bryonine se trouve dans la racine de bryone (*B. alba*)

		devient bientôt styptique et amère. Prise à haute dose, la bryonine agit comme poison. Lorsqu'on chauffe la bryonine, elle dégage de l'ammoniaque? L'acide sulfurique la dissout en prenant une coloration bleue qui passe bientôt au vert. Les alcalis ne lui font subir aucune altération. La dissolution aqueuse de la bryonine précipite l'acétate de plomb tribasique, l'azotate d'argent et l'azotate de protoxyde de mercure.	
Cascarilline. . .	. . . .	Cette substance cristallise en aiguilles prismatiques ou en lames hexagonales incolores qui sont amères, fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. La dissolution de la cascarilline dans l'acide sulfurique est d'un rouge foncé; elle se trouble lorsqu'on l'étend d'eau et prend une teinte verte. La coloration violette de la dissolution de la cascarilline dans l'acide chlorhydrique vire, par l'addition de l'eau, au bleu, puis au vert. Les alcalis, le tannin, l'acétate et le sous-acétate de plomb, ne forment aucun précipité dans les dissolutions aqueuses de cascarilline.	La cascarilline se retire de la cascarille (écorce du *Croton eleuteria*). (M. Duval.)
Cathartine . . .	. . . .	La cathartine est incristallisable, d'un brun jaunâtre, transparente, amère, soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Les alcalis la brunissent. Le tannin et le sous-acétate de plomb la précipitent en jaune. Elle est purgative.	On l'extrait du séné (feuilles et fruits de plusieurs arbrisseaux du genre *Cassia*.) (MM. Lassaigne et Feneulle.)
Chélidoxanthine.	. . . .	La chélidoxanthine est cristallisable, mais on l'obtient ordinairement sous l'aspect d'une masse amorphe de couleur jaune, qui est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau bouillante. Les dissolutions de chélidoxanthine sont jaunâtres et d'une saveur amère. Les acides et les alcalis ne leur font subir aucune altération.	La chélidoxanthine se rencontre dans les racines, les feuilles et les fleurs de la grande chélidoine. (M. Probst.)
Cnicin	Carbone . . 62,9 62,9 Hydrogène . 6,9 7,1 Oxygène . . 30,2 30,0 100,0 100,0 (Scribe.)	Le cnicin forme des aiguilles incolores d'un éclat soyeux, qui sont inodores, amères, très peu solubles dans l'eau froide, dans l'éther, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'esprit de bois. La dissolution alcoolique de cnicin dévie la lumière polarisée vers la droite (M. Bouchardat). Le cnicin, soumis à la distillation, se charbonne en dégageant des vapeurs acides. L'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une teinte rouge. Dans les mêmes conditions, l'acide chlorhydrique donne une liqueur verte qui brunit lorsqu'on la chauffe et dépose ensuite une matière résineuse peu connue.	On trouve le cnicin dans le *Centaurea benedicta*, dans le *Centaurea calcitrapa*, et dans toutes les plantes de la tribu des cynarocéphales. (M. Nativelle.)
Colocynthine . .	. . . .	La colocynthine est amorphe, jaune ou brunâtre, translucide, friable, amère, soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. La dissolution aqueuse de colocynthine	La colocynthine est contenue dans le parenchyme du

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
		est troublée par le chlore, les acides, l'acétate de plomb et divers autres sels métalliques. La potasse, l'eau de baryte et l'eau de chaux n'y forment aucun précipité.	fruit de la coloquinte (*Cucumis colocynthis.*) (M. Braconnot.)
Colombine . . .	Carbone . . 65,11 65,29 65,73 Hydrogène . 5,95 6,01 6,17 Oxygène . . (Bœdeker.) (Liebig.)	La colombine se présente sous la forme de prismes brillants qui sont incolores, inodores, amers, fusibles à une douce chaleur, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans la potasse. L'acide acétique dissout la colombine et la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte d'un jaune orangé qui vire rapidement au rouge ; l'eau, versée dans la dissolution, en sépare des flocons bruns. Les sels métalliques et le tannin ne précipitent pas la colombine de ses dissolutions.	Ce corps provient de la racine de colombo (*Cocculus palmatus*). (M. Wittstock.)
Cubébin	Carbone . . 67,05 66,73 66,93 Hydrogène . 5,80 5,48 5,64 Oxygène . . (Soubeiran et Capitaine.)	Le cubébin cristallise en aiguilles incolores, réunies par groupes. Ce corps est insipide, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froids, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il se dissout aussi dans l'acide acétique, les essences et les huiles grasses. L'acide sulfurique le colore en rouge. Le cubébin, soumis à l'action de la chaleur, ne se volatilise pas sans subir de décomposition.	On le retire de la pulpe des cubèbes. (MM. Soubeiran et Capitaine.)
Digitaline. . . .	. . . .	La digitaline est blanche, difficilement cristallisable, inodore, d'une saveur amère, fort peu soluble dans l'eau, qui à 100° n'en dissout que $\frac{1}{1000}$, assez soluble dans l'éther, et très soluble dans l'alcool. La plus faible quantité de digitaline, introduite en poudre dans les organes olfactifs, détermine des éternuments violents. Lorsqu'on soumet la digitaline à l'action de la chaleur, elle se colore à 180°, et se décompose au-dessus de 200° en se boursouflant beaucoup. L'acide sulfurique dissout la digitaline en prenant une coloration brune qui vire bientôt au rouge cramoisi. La solution, versée dans l'eau, lui communique une teinte verdâtre. L'acide chlorhydrique dissout aussi la digitaline en formant une liqueur jaune qui passe peu à peu au vert foncé. Le tannin précipite la digitaline de sa dissolution aqueuse. (M. Homolle.)	La digitaline s'extrait des feuilles (O. Henry) et des graines (Buechner) de la digitale pourprée, dont elle est le principe actif.

Élatérine. . . .	Carbone . . 69,49 69,23 Hydrogène . 8,23 8,21 Oxygène . . (Zwenger.)	Ce corps présente l'aspect de tables hexagonales incolores, qui sont fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et très solubles dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur rouge qui dépose, lorsqu'on l'étend d'eau, une substance brune peu connue. L'acide azotique dissout l'élatérine sans l'altérer. L'élatérine est précipitée de sa dissolution alcoolique par l'acétate de plomb et l'azotate d'argent. Prise intérieurement, l'élatérine agit à la fois comme purgatif et vomitif.	L'élatérine est contenue dans les fruits du concombre sauvage (*Mormodica elaterium.* (M. Zwenger.)
Ergotine. . . .	. . . .	L'ergotine est pulvérulente, d'un rouge brun, d'une saveur âcre et amère, infusible, insoluble dans l'eau, l'éther, les acides étendus, soluble dans l'alcool, l'acide acétique concentré et la potasse caustique. L'acide azotique bouillant décompose l'ergotine en prenant une teinte jaune. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge brun. L'action de l'ergotine sur l'économie animale est lente, mais mortelle.	On retire l'ergotine du seigle ergoté, dont elle constitue le principe actif. (M. Wiggers.)
Hespéridine. . .	. . . .	Cette substance forme des aiguilles blanches d'un éclat soyeux, qui se groupent en aigrettes ou en mamelons. L'hespéridine est inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, les essences, les huiles grasses, soluble dans 60 parties d'eau bouillante, très soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique concentré. Lorsqu'on chauffe l'hespéridine, elle fond à une douce chaleur, se décompose ensuite et brûle avec flamme en répandant une odeur aromatique. Un contact prolongé avec l'eau bouillante convertit l'hespéridine en une matière cireuse plus légère que l'eau. L'acide azotique bouillant transforme l'hespéridine en acide oxalique et en un produit amer peu connu. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte jaune qui passe bientôt au rouge. L'acétate de plomb ne trouble pas la dissolution alcoolique d'hespéridine ; le sulfate de protoxyde de fer y forme un précipité rouge brun.	L'hespéridine se rencontre dans les orangettes et dans l'enveloppe blanche des oranges et des citrons. (M. Lebreton.)
Ilicine	. . . .	L'ilicine est cristallisable, transparente, d'un brun jaunâtre, insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant et très soluble dans l'eau.	L'ilicine provient des feuilles de houx (*Ilex aquifolium*). (M. Deschamps.)
Kaempféride . .	Carbone . . 65,3 (calculé d'après l'ancien équivalent du carbone.) Hydrogène . 4,3 Oxygène . . 30,4 100,0 (Brandes.)	Le kaempféride cristallise en feuillets jaunâtres, d'un éclat nacré, qui sont inodores, insipides, très solubles dans l'éther, moins solubles dans l'alcool et à peu près insolubles dans l'eau. Ce corps fond au-dessus de 100°. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur d'un bleu verdâtre. L'acide acétique concentré le dissout aussi ; l'ammoniaque, versée dans la dissolution, y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. La potasse et le carbonate de potasse dissolvent le kaempféride en prenant une teinte jaune.	Le kaempféride s'extrait de la racine de galanga (*Kaempferia galanga*). (Brandes.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Lactucine. . . .	. . . .	La lactucine est jaunâtre, fusible, amère, soluble dans 80 parties d'eau froide, assez soluble dans l'alcool, dans l'acide acétique, et moins soluble dans l'éther, qui la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide azotique, d'une densité égale à 1,48, convertit la lactucine en un corps résineux complétement insipide. L'acide sulfurique concentré la brunit. La lactucine, chauffée avec la potasse, dégage des produits ammoniacaux? Aucun réactif ne forme de précipité dans les dissolutions aqueuses de lactucine.	On trouve la lactucine dans le *lactucarium*, suc résineux qu'on extrait par incision des feuilles et des tiges de la laitue. (M. Buechner.)
Lactucone. . . .	Carbone . . 81,18 80,56 81,25 Hydrogène . 10,91 11,33 11,09 Oxygène . . (Lenoir.)	Ce corps est cristallisable, inodore, insipide, fusible entre 150° et 200°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Il donne de l'acide acétique à la distillation. Le chlore et la potasse ne lui font subir aucune altération. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas les sels métalliques dissous dans l'alcool.	La lactucone existe dans le *lactucarium* des officines (suc de laitue desséché). (M. Lenoir.)
Laurine	Carbone . . 76,46 77,05 76,06 Hydrogène . 8,62 8,78 9,21 Oxygène . . (Delffs.)	La laurine se présente en prismes incolores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance n'est précipitée de sa dissolution alcoolique ni par l'acétate de plomb, ni par l'azotate d'argent.	La laurine est contenue dans les baies de laurier (*Laurus nobilis*). (Bonastre.)
Limonine. . . .	Carbone . . 66,04 66,13 65,62 (C. 75,12.) Hydrogène . 6,49 6,57 6,32 Oxygène . . (Smith.)	La limonine forme de petits cristaux amers, assez solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la potasse, peu solubles dans l'eau, l'éther et l'ammoniaque. Elle fond à 124° et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. L'acide azotique dissout la limonine sans l'altérer. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte rouge; l'eau, versée dans la dissolution, en précipite la limonine.	La limonine est le principe amer que renferment les pepins des oranges et des citrons. (M. Bernays.)
Liriodendrine. .	. . . .	La liriodendrine cristallise en paillettes ou en aiguilles incolores qui se groupent autour d'un centre commun. Cette substance est amère, fusible à 83°, volatile en partie, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentrés. Ce dernier acide la transforme en une résine brune. L'iode colore la liriodendrine en jaune.	La liriodendrine se retire de la souche du tulipier de Virginie (*Liriodendron tulipifera*). (Emmet.)

Mélampyrine . .	. . . .	La mélampyrine offre l'aspect de prismes incolores, qui sont insipides, inodores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse de mélampyrine n'est troublée par aucun sel métallique.	La mélampyrine se trouve dans le *Melampyrum nemorosum*. (M. Huenefeldt.)
Paridine	Carbone . . 55,51 Hydrogène . 7,76 Oxygène . . (L. Gmelin.)	Ce corps est cristallin, incolore, très peu soluble dans l'eau, dans l'alcool concentré, plus soluble dans l'alcool étendu et dans l'acide chlorhydrique. Il se colore en rouge au contact de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. La potasse en dissolution bouillante le décompose. La paridine, maintenue pendant quelques heures à la température de 100°, perd 6,8 parties d'eau.	On extrait la paridine des feuilles de *Paris quadrifolia*. (M. Walz.)
Peucédanine . .	Carbone . . 70,55 70,62 70,21 Hydrogène . 5,88 5,98 6,48 Oxygène . . (Erdmann.) (Bothe.) (R. Wagner.)	La peucédanine cristallise en prismes incolores qui se groupent en faisceaux. Cette substance fond à 75° et se prend par le refroidissement en une masse amorphe ayant l'aspect de le cire. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, très soluble dans l'éther, les huiles grasses et les essences. Les acides étendus n'exercent aucune action sur la peucédanine. L'acide azotique concentré et bouillant la convertit en une substance nouvelle, la *nitropeucédanine*. Il se forme en outre, dans cette réaction, de l'acide oxypicrique et de l'acide oxalique (M. Bothe). La dissolution alcoolique de peucédanine est précipitée par les acétates de plomb et de cuivre. Sous l'influence de la potasse en dissolution, la peucédanine se dédouble en acide angélique et en orosélone (M. Wagner).	Cette substance se rencontre dans la racine des peucédanées, surtout dans celle de l'impératoire (*Imperatoria ostruthium*). (M. Schlatter.)
Phillyrine. . . .	. . . .	La phillyrine est blanche, cristallisable, inodore, amère, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther, insoluble dans les essences et les huiles grasses. L'acide azotique bouillant résinifie la phillyrine. L'acide sulfurique la dissout d'abord en prenant une teinte rouge, puis la décompose.	La phillyrine est contenue dans l'écorce du *Phillyrea latifolia*. (M. Campona).
Physaline. . . .	Carbone . . 63,78 63,57 Hydrogène . 6,33 6,30 Oxygène . . (Dessaignes et Chautard.)	La physaline est pulvérulente, jaune, amère, peu soluble dans l'eau, les acides étendus, l'éther, l'ammoniaque, très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Elle devient électrique par le frottement. Lorsqu'on soumet la physaline à l'action d'une chaleur graduellement croissante, elle se ramollit vers 180°, puis se décompose. L'acétate de plomb, additionné d'ammoniaque, trouble les dissolutions de physaline.	La physaline provient de l'alkékenge (*Physalis alkekengi*). (MM. Dessaignes et Chautard.)
Plombagin . . .	. . . .	Le plombagin est jaune, cristallisable, amer, fusible, volatil en partie, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution aqueuse de plombagin se colore en rouge-	On retire le plombagin de la racine de dentelaire (*Plumbago europæa*). (Dulong.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
		cerise sous l'influence des alcalis, et donne un précipité de couleur rouge cramoisi lorsqu'on l'additionne de sous-acétate de plomb. L'acide azotique et l'acide sulfurique dissolvent à froid le plombagin en prenant une teinte jaunâtre.	
Pinipicrine. . .	Carbonne. . 56,61 55,29 Hydrogène . 7,50 7,42 Oxygène . . (Kawalier.)	La pinipicrine est d'un brun jaunâtre, incristallisable, amère, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, dans un mélange d'alcool et d'éther. Quand on soumet à l'action de la chaleur une dissolution aqueuse de pinipicrine additionnée d'acide chlorhydrique, il se produit une matière sucrée ayant la composition du glucose desséché à 100°, et une substance huileuse qui a été nommée *éricinol*.	La pinipicrine existe dans les feuilles de *Pinus sylvestris*. (M. Kawalier.)
Quassine. . . .	Carbone . . 65,6 65,7 Hydrogène . 6,9 6,9 Oxygène . . (Wiggers.)	Cette substance forme de petits prismes blancs, inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur amère, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur. La quassine est peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans une eau chargée de sels ou d'acides organiques, très soluble dans l'alcool et l'éther. Le tannin la précipite en blanc de sa dissolution aqueuse. L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.	On rencontre la quassine dans le bois de Surinam (*Quassia amara*). (M. Winckler.)
Sarcocolline . .	Carbone . . 57,15 (calculé d'après l'ancien équivalent du carbone.) Hydrogène . 8,34 Oxygène . . 34,51 100,00 (Pelletier.)	La sarcocolline est amorphe, d'une odeur particulière, d'une saveur à la fois douce et amère, soluble dans 40 parties d'eau froide, dans 25 parties d'eau bouillante, et en toutes proportions dans l'alcool. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique.	La sarcocoline s'extrait de la sarcocolle. (Pelletier.)
Scillitine. . . .	. . . .	La scillitine est cristallisable, d'une saveur amère, puis douceâtre, assez soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Cette substance, introduite dans les voies digestives, agit comme purgatif, excite les vomissements et peut donner la mort. (M. Tilloy.)	La scillitine provient du suc épaissi de la scille (*Scilla maritima*). (M. Vogel.)
Scoparine. . . .	Carbone . . 57,53 57,76 57,83 Hydrogène . 5,43 5,24 5,41 Oxygène . . (Stenhouse.)	La scoparine forme de petits cristaux jaunes groupés en étoiles, qui sont inodores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, très solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, assez solubles dans les alcalis. L'acide azotique convertit la scoparine en acide carbazotique. Les dissolutions de scopa-	La scoparine est le principe diurétique du *Spartium scoparium*. (M. Stenhouse.)

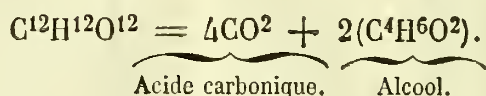
		rine sont troublées par l'acétate et le sous-acétate de plomb ; l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure n'y forment aucun précipité.	
Smilacine. . . .	Carbone . . 62,22 62,84 63,43 (calculé d'après Hydrogène . 8,96 9,76 8,96 l'ancien équiv. Oxygène . . du carbone.) (Poggiale.) (Henry.) (Petersen.)	La smilacine cristallise en aiguilles incolores, qui sont solubles dans l'alcool, l'eau, l'éther, les essences et les huiles grasses. Les dissolutions de smilacine moussent par l'agitation. Lorsqu'on dessèche la smilacine à 100°, elle perd 8,56 pour 100 d'eau (M. Poggiale). L'acide azotique la décompose. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rouge qui vire au jaune en passant par le violet.	On trouve la smilacine dans la racine de salsepareille (*Smilax sarsaparilla*). (M. Pallota.)
Syringine. . . .	. . . .	La syringine présente l'aspect d'aiguilles radiées, qui sont solubles dans 10 parties d'eau, dans la même proportion d'alcool, et insolubles dans l'éther. Cette substance possède une saveur à la fois douceâtre, amère, nauséabonde et astringente. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une liqueur d'un jaune verdâtre qui vire au bleu violacé ; la dissolution, étendue d'eau, prend une couleur améthyste.	La syringine se retire de l'écorce, des bourgeons et des feuilles du lilas (*Syringa vulgaris*). (MM. Petroz et Robinet.)
Tanguine. . . .	. . . .	Cette substance est cristallisable, incolore, efflorescente, amère, vénéneuse, fusible, soluble dans l'alcool et dans l'eau.	La tanguine se rencontre dans les graines du tanguin de Madagascar. (MM. O. Henry et Ollivier.)
Taraxacine . . .	. . . .	La taraxacine forme des cristaux radiés, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cette substance est fusible ; elle se décompose lorsqu'on cherche à la volatiliser.	On extrait la taraxacine du suc laiteux du pissenlit (*Leontodon taraxacum*). (Polex.)
Xanthopicrite. .	. . . .	La xanthopicrite cristallise en aiguilles brillantes d'un jaune verdâtre, qui sont inaltérables à l'air, inodores, amères, volatiles en partie, très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther. Les dissolutions saturées de xanthopicrite laissent déposer de la xanthopicrine lorsqu'on les mélange avec des dissolutions salines très concentrées. Le chlorure d'or y produit un précipité brun qui contient de l'or. Les sécrétions salivaires augmentent sous l'influence de la xanthopicrite.	La xanthopicrite provient de l'écorce du clavalier jaune (*Xanthoxylum clava Herculis.*) (MM. Chevallier et Pelletan.)
Xanthoxyline . .	. . . .	La xanthoxyline se présente en lamelles brillantes, qui sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance possède une saveur aromatique qui rappelle celle de l'encens. Elle paraît azotée ?	La xanthoxyline est contenue dans le poivre du Japon (fruit du *Xanthoxylum piperatum*). (M. Stenhouse.)

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

En faisant connaître d'une manière générale les réactifs qui sont employés pour modifier les corps organiques, nous avons traité déjà de l'action des ferments : nous compléterons ici ces généralités en examinant la fermentation alcoolique.

La fermentation est une modification qui se détermine dans la nature d'un corps sous l'influence d'un principe que l'on nomme ferment, qui agit par sa seule présence, sans rien emprunter ou rien céder au corps qui se décompose. Les conditions indispensables à toute fermentation, sont : 1° une température de 10° à 30°; 2° la présence de l'eau; 3° le contact de l'air ; 4° la présence d'un ferment.

Dans la fermentation alcoolique, le sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ se dédouble de la manière suivante :



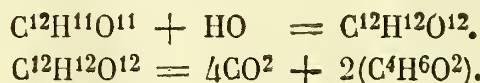
$$C^{12}H^{12}O^{12} = \underbrace{4CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

Cette équation s'applique directement à la fermentation des sucres qui sont représentés dans leur composition par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ces corps éprouvent alors un simple dédoublement. Mais lorsqu'un corps, comme le glucose, a pour formule $C^{12}H^{14}O^{14}$, la fermentation détermine la séparation de 2 équivalents d'eau ; la formule suivante représente alors sa fermentation :



$$C^{12}H^{14}O^{14} = 4CO^2 + 2(C^4H^6O^2) + 2HO.$$

Si le sucre a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, comme le sucre de canne, la levûre de bière détermine d'abord son hydratation, puis sa transformation en alcool :



$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = C^{12}H^{12}O^{12}.$$
$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2(C^4H^6O^2).$$

M. Dubrunfaut s'est assuré par l'expérience que, sous l'influence du ferment, le sucre de canne se transforme en sucre de fruit ou glucose. Si l'on ajoute, en effet, dans une fermentation qui a commencé déjà depuis quelque temps une quantité d'alcool suffisante pour coaguler le ferment et paralyser son action, on ne trouve plus de sucre de canne dans la liqueur, mais un sucre qui, d'après les observations de M. Soubeiran, a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Pour constater par une expérience très simple l'action du ferment sur le sucre, il suffit d'introduire dans un flacon 5 à 6 parties de sucre, 20 ou 25 parties d'eau, d'y ajouter une petite quantité de levûre préalablement délayée dans l'eau, et de maintenir la liqueur à une température de 25°

à 30° ; bientôt il se manifeste dans le liquide un abondant dégagement d'acide carbonique que l'on peut recueillir dans des éprouvettes. En soumettant ensuite la liqueur à la distillation, on obtient un liquide inflammable, qui est l'alcool.

Le ferment peut agir de trois manières différentes dans le phénomène de la fermentation alcoolique :

1° Le ferment peut ne pas exister dans une liqueur et ne se développer que sous l'influence de l'air, comme dans la fermentation des sucs des fruits sucrés.

2° Le ferment peut, en déterminant le dédoublement du sucre, ne pas se reproduire et même éprouver lui-même une véritable décomposition : c'est le cas d'un mélange de sucre et de levûre de bière. Si l'on examine, en effet, la levûre qui a déterminé la fermentation du sucre, on trouve qu'elle s'est convertie en une substance grisâtre, non azotée, qui a perdu toute action sur le sucre; l'azote de la levûre s'est transformé en ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état de lactate d'ammoniaque. Dans les fermentations dont la marche a été entravée, il se forme d'assez grandes quantités d'acide lactique libre.

3° Le ferment peut naître dans une liqueur, exercer son action sur le sucre et en même temps se reproduire. C'est ce phénomène qui se présente dans la fabrication de la bière : lorsqu'on introduit dans l'infusion d'orge germée un ferment artificiel, il se détermine une fermentation alcoolique qui produit en même temps une nouvelle quantité de ferment, à tel point qu'après la fermentation, le ferment, qu'on nomme alors *levûre de bière*, a acquis un poids six ou sept fois plus considérable que celui du ferment introduit directement dans la liqueur.

LEVURE DE BIÈRE.

Il existe un grand nombre de substances azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, qui, après avoir été modifiées par l'action de l'air, peuvent déterminer la fermentation alcoolique : ainsi la caséine produit facilement la fermentation. M. Dubrunfaut employait quelquefois le fromage blanc, comme ferment, dans une distillerie qu'il dirigeait. Mais de tous les ferments, le plus actif est la levûre de bière : nous en présenterons ici les principaux caractères, en nous aidant des travaux de MM. Thenard, Colin, Cagniard-Latour, Turpin, Quevenne, sur ce sujet.

La levûre de bière se présente sous la forme d'une bouillie écumeuse grise, mêlée de grumeaux noirâtres ; elle exhale une odeur aigre caractéristique ; sa saveur est amère et sa réaction acide. Elle est composée de globules microscopiques qui ont été décrits pour la première fois par M. Desmazières, qui les a rangés parmi les mycodermes sous le nom de

Mycoderma cerevisiæ. Les globules du ferment sont, en général, ovoïdes; leur diamètre varie de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{400}$ de millimètre.

Le ferment, exposé à l'air sous l'influence d'une dissolution sucrée, donne naissance, comme un grand nombre de corps azotés, à un végétal connu sous le nom de *Penicilum glaucum.*

En examinant au microscope le ferment pendant la fermentation, M. Cagniard-Latour s'est assuré que les globules du ferment s'agitent en tous sens, et si la liqueur avec laquelle il est mêlé contient un corps azoté, comme dans la fermentation de la bière, les globules deviennent plus volumineux; les petits appendices, qui se trouvent placés sur les côtés des globules, se développent, et quand ils ont acquis certaines dimensions, ils se détachent pour donner naissance à leur tour à d'autres bourgeons.

La levûre, purifiée par les lavages, ne se colore pas par l'iode, et par conséquent ne contient pas d'amidon.

Lorsqu'on traite la levûre par l'eau, on obtient des eaux de lavage qui n'agissent pas sur le sucre, tandis que le résidu est encore un ferment énergique. Ainsi le pouvoir fermentescible de la levûre de bière existe exclusivement dans la partie globulaire insoluble, et non dans la partie soluble.

Le ferment, chauffé dans un tube de verre, répand une odeur de pain grillé, dégage des vapeurs ammoniacales, des huiles empyreumatiques et laisse un charbon dur qui contient des substances salines.

Si l'on abandonne le ferment à l'air pendant quelques jours, il se putréfie, répand une odeur infecte et dégage de l'ammoniaque.

Lorsqu'on broie le ferment avec du sucre de canne en poudre, celui-ci devient liquide et se convertit probablement en sucre incristallisable. Le ferment peut se conserver pendant plusieurs années, dans du sucre ou dans de la mélasse, sans avoir perdu ses propriétés caractéristiques. On conserve aussi pendant longtemps la levûre de bière en la comprimant fortement; elle devient alors presque sèche et l'on peut l'expédier au loin, sans lui faire perdre ses propriétés. Le ferment traité par l'alcool et l'éther cède à ces dissolvants des traces de corps gras, mais il perd alors la propriété de développer la fermentation.

Lorsqu'on a purifié le ferment de tous corps solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qu'on fait abstraction des cendres qu'il laisse après sa combustion, ce corps contient :

Carbone	50,6
Hydrogène.	7,3
Azote	15,0
Oxygène.	27,1
Phosphore.	des traces.
Soufre	des traces.
	100,0

Cette analyse démontre qu'au point de vue de sa composition, le ferment présente une certaine analogie avec les substances albumineuses. M. Quevenne a prouvé qu'en desséchant le ferment à la température de l'eau bouillante, ce corps devient cassant et ne produit plus la fermentation qu'avec lenteur. M. Thenard avait, du reste, reconnu depuis longtemps qu'en exposant, pendant dix minutes seulement, la levûre à l'action de l'eau bouillante, on lui fait perdre ses propriétés de ferment, mais qu'elle peut les reprendre au bout de quelques jours.

D'après MM. Thenard et Colin, 1 partie de levûre fraîche détermine la fermentation complète de 5 parties de sucre ; les proportions d'eau et de sucre qui paraissent les plus convenables pour la fermentation sont : 1 partie de sucre pour 4 à 5 parties d'eau. 100 parties de sucre qui fermentent ne détruisent que 2 parties de ferment supposé sec. Du reste, il est à remarquer que la proportion du ferment qui détermine une fermentation ne peut jamais entrer dans une équation chimique, ce qui prouve que les ferments ne concourent pas par leurs éléments à la formation des produits de la décomposition.

Les acides minéraux puissants s'opposent à la fermentation et souvent l'arrêtent complétement. Plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, oxalique, quand ils sont employés en quantité suffisante, arrêtent également la fermentation. L'alcool lui-même, lorsqu'il est dans un certain état de concentration, s'oppose à la fermentation ; aussi est-il impossible d'obtenir des liqueurs fermentées contenant au delà de 18 à 25 centièmes de leur volume d'alcool absolu. Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez grande, relativement au sucre et au ferment, ces deux corps restent en présence, sans agir l'un sur l'autre. De petites quantités d'acide acétique ou tartrique ajoutées dans une liqueur paraissent au contraire activer la fermentation. Le tannin est sans action sur la fermentation.

Quelques gouttes d'essence de térébenthine ou de créosote empêchent complétement la fermentation de se développer.

Les alcalis s'opposent à la fermentation ; mais en saturant la liqueur par de l'acide acétique, la fermentation se produit aussitôt. (M. Quevenne.) La plupart des sels sont sans action sur la fermentation ; cependant l'acétate de cuivre, le sulfate de cuivre et le bichlorure de mercure l'arrêtent complétement.

La strychnine, la quinine, l'oxyde de mercure, employés même en faible proportion, peuvent empêcher une fermentation de se manifester. La plus légère trace d'acide sulfurique ou d'un sulfite suffit pour arrêter subitement la fermentation.

FERMENTATION VISQUEUSE.

Lorsqu'on met du sucre en contact avec du ferment altéré par l'ébullition, on le transforme en une matière mucilagineuse, amorphe, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb. Sa composition peut être représentée par du carbone et de l'eau : cette substance diffère des gommes en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique ; le tannin précipite le ferment qui détermine la fermentation visqueuse et s'oppose par conséquent à cette espèce de fermentation. Les vins blancs peuvent éprouver dans quelques cas une sorte de fermentation visqueuse, et *se graissent.* Cet accident ne se présente jamais pour les vins rouges, qu'on a laissés un certain temps en contact avec une *rafle* astringente contenant assez de tannin pour précipiter le ferment. M. François a employé avec succès des dissolutions de tannin pour empêcher le graissage des vins blancs.

M. Favre a examiné les circonstances qui déterminent la fermentation visqueuse. Il a reconnu que les graines de céréales contiennent une substance soluble dans l'eau, incoagulable par la chaleur, qui doit être considérée comme un ferment visqueux ; l'eau de farine et l'eau de riz transforment, en deux jours, d'une manière continue, le sucre en corps visqueux. Cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air et ne dégage pas de trace d'hydrogène.

La matière mucilagineuse dont nous venons de parler n'est pas le seul produit de la fermentation visqueuse ; elle est ordinairement accompagnée d'une substance blanche et cristallisable, qui a reçu le nom de *mannite.*

MANNITE. $C^6H^5O^4,2HO$.

C^6	450,00	39,56
H^5	62,50	5,48
O^4	400,00	35,16
$(HO)^2$	225,00	19,80
	1137,50	100,00

Propriétés.

La mannite se dépose de sa dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires anhydres, d'un éclat soyeux, d'une saveur agréable et sucrée. Ces cristaux fondent à 160° et forment un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; si l'on chauffe la man-

nite, elle se décompose et donne des produits analogues à ceux que fournissent les *sucres*.

L'acide azotique ordinaire transforme la mannite en acide oxalique et en acide oxysaccharique, sans produire d'acide mucique.

Lorsqu'on traite la mannite par l'acide azotique fumant, ou mieux encore par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés, il se forme une substance explosive, nommée *mannite nitrique*.

En faisant agir l'acide sulfurique sur la mannite, on obtient un acide double, l'*acide sulfomannitique*, $C^6H^5O^4,(SO^3)^2,HO$.

La mannite est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle donne de la métacétone lorsqu'on la distille avec de la chaux (M. Favre) ; chauffée avec de la potasse, elle produit du métacétonate de potasse ; elle se combine avec la potasse, la baryte, la chaux et le chlorure de sodium. Le mannitate de sel marin a pour composition $(C^6H^5O^4)^2,NaCl$.

Quand on verse de l'acétate de plomb ammoniacal dans une dissolution de mannite, on obtient un mannitate de plomb, qui a pour formule : $(PbO)^2,C^6H^5O^4$.

La dissolution de mannite réduit à chaud l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

Lorsqu'on humecte légèrement du noir de platine avec une dissolution concentrée de mannite, le métal s'échauffe, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et il se forme un acide particulier (Dœbereiner).

L'acide formique s'unit avec la mannite et produit un composé très peu stable (M. Knop).

La mannite se distingue des sucres, en ce qu'elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée ; elle ne donne pas de sucre incristallisable quand on la traite par les acides ; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière. On reconnaît d'ailleurs la mannite par des essais très simples :

La mannite, chauffée avec de l'acide sulfurique, se dissout sans se colorer. Cette réaction la distingue du sucre proprement dit, qui noircit au contact de l'acide sulfurique.

Traitée par une dissolution chaude de potasse caustique, la mannite se dissout sans colorer la liqueur, tandis que le glucose noircit les dissolutions alcalines bouillantes.

Enfin la mannite ne réduit pas le tartrate de cuivre dissous dans la potasse (*réactif de Frommherz*).

État naturel. — Extraction.

La mannite existe en abondance dans la manne, qui est le suc qu'on extrait du *Fraxinus rotundifolia*, espèce de frêne qui croît dans l'Europe méridionale ; la mannite se trouve encore dans plusieurs espèces de champignons. Le jus de betterave, abandonné à lui-même dans une étuve, en fournit de grandes quantités.

On obtient facilement la mannite en traitant par l'alcool de la manne, ou bien des sucs qui ont éprouvé la fermentation visqueuse.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE FUMANT SUR LA MANNITE.

MANNITE NITRIQUE.

L'acide azotique fumant convertit la mannite en une substance explosive, analogue aux matières pyroxyliques produites dans les mêmes circonstances par la cellulose, l'amidon, les sucres et les gommes.

Cette substance, nommée *mannite nitrique*, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches d'un éclat soyeux. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et très soluble dans l'éther bouillant; chauffée avec soin dans un tube de verre, elle fond en dégageant quelques vapeurs rutilantes, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si on la chauffe brusquement, elle se décompose avec une légère explosion.

La mannite nitrique détone violemment par le choc ; on a proposé de l'employer pour fabriquer des capsules fulminantes ; mais, jusqu'à présent du moins, cette application n'a présenté aucun avantage.

L'acide sulfurique dilué ne réagit pas sur la mannite nitrique ; l'acide sulfurique concentré la dissout sans dégager de gaz.

La potasse, en dissolution étendue, n'exerce aucune action sur la mannite nitrique ; les dissolutions concentrées de potasse dissolvent la mannite nitrique en se colorant en brun. Il paraît se former, dans ce cas, un alcali particulier (M. Reinsch).

La mannite nitrique se décompose au contact d'une dissolution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque et régénère de la mannite.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de mannite nitrique avec de la tournure de fer bien décapée, ce métal s'oxyde, met en liberté

des produits gazeux, et l'on ne retrouve que des sels ammoniacaux dans la liqueur.

La mannite nitrique se prépare de la manière suivante : On triture dans un mortier 1 partie de mannite avec une petite quantité d'acide azotique fumant. Lorsque ce mélange est devenu liquide, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, et l'on continue ces additions alternatives d'acide sulfurique et d'acide azotique jusqu'à ce qu'on ait employé 10 1/2 parties d'acide sulfurique et 4 1/2 parties d'acide azotique. On obtient ainsi une masse sirupeuse que l'on met à égoutter sur un entonnoir fermé avec du verre grossièrement concassé. Ce produit est lavé avec de l'eau froide, puis exprimé entre des doubles de papier à filtrer. On le dissout ensuite dans l'alcool bouillant qui, par le refroidissement, le dépose sous la forme d'aiguilles brillantes.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LA MANNITE.

ACIDE SULFOMANNITIQUE. $C^6H^5O^4,(SO^3)^2,HO$.

C^6	450,00	22,22
H^5	62,50	3,08
O^4	400,00	19,75
$(SO^3)^2$	1000,00	49,38
HO	112,50	5,57
	2025,00	100,00

La mannite se dissout sans se colorer dans l'acide sulfurique concentré ; la liqueur, étendue d'eau et saturée à une douce chaleur par du carbonate de plomb, dépose du sulfomannitate de plomb, qui sert à préparer les autres sulfomannitates.

Tous les sels formés par l'acide sulfomannitique s'altèrent facilement : une simple élévation de température les dédouble en sulfates et en mannite.

Sulfomannitate de potasse. — Ce sel est gommeux et déliquescent. On le prépare en précipitant le sulfomannitate de plomb par le sulfate de potasse.

Sulfomannitate de soude. — Ce sel s'obtient comme le précédent.

Sulfomannitate d'ammoniaque. — Le sulfomannitate d'ammoniaque est très altérable et soluble dans l'eau.

Sulfomannitate de baryte. — Le sulfomannitate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en faisant réagir le carbonate de baryte sur le sulfomannitate de plomb.

Sulfomannitate de plomb. — Ce sel est amorphe, déliquescent, soluble dans l'eau et très altérable.

Les *sulfomannitates de cuivre et d'argent* sont extrêmement altérables et solubles dans l'eau.

On a découvert récemment dans certains végétaux plusieurs substances neutres, qui se rapprochent beaucoup de la mannite par leur saveur et leurs propriétés.

Ces substances sont :

La *sorbine*, retirée du suc des baies de sorbier (Pelouze).

La *quercite*, extraite des glands du *Quercus robur* (M. Braconnot).

Le *dulcose*, provenant d'une plante exotique inconnue (M. Laurent).

La *phycite*, trouvée dans une espèce d'algue, le *Protococcus communis* (M. Lamy).

Nous examinerons successivement ces différents corps.

SORBINE. $C^{12}H^{12}O^{12}$.

C^{12}	900,00	40,00
H^{12}	150,00	6,67
O^{12}	1200,00	53,33
	2250,00	100,00

Propriétés.

La sorbine cristallise en octaèdres à base rectangulaire. Ces cristaux sont transparents ; leur densité est égale à 1,65 ; ils fondent sans rien perdre de leur poids, et répandent une odeur de sucre brûlé quand on les projette sur des charbons ardents ; ils sont solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans l'alcool.

L'acide sulfurique concentré attaque la sorbine en la colorant en rouge.

L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.

La dissolution aqueuse de sorbine dévie à gauche la lumière polarisée ; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière ; si on la chauffe avec des alcalis, elle se colore en jaune et répand une odeur de caramel : une eau contenant $\frac{1}{2000}$ de sorbine jaunit en présence de la potasse.

La baryte et la chaux se dissolvent dans la sorbine ; si l'on chauffe la

liqueur, elle prend une teinte jaune, dégage une odeur de caramel et dépose une matière floconneuse de couleur jaune.

Le chlorure de sodium s'unit à la sorbine et forme un composé cristallin.

L'oxyde de plomb se dissout à chaud dans la sorbine, et donne une liqueur jaune ayant l'odeur du caramel.

Le sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque produit dans la dissolution aqueuse de sorbine un précipité blanc qui contient de 73 à 75 pour 100 d'oxyde de plomb.

Lorsqu'on traite de l'oxyde de cuivre hydraté par une dissolution de sorbine, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui dépose lentement du protoxyde rouge de cuivre.

Le tartrate de cuivre et de potasse (*réactif de Frommherz*) est réduit aussi par la sorbine. (PELOUZE.)

Extraction.

La sorbine a été extraite des baies de sorbier dans les circonstances suivantes :

Le suc de ces fruits avait été abandonné à lui-même pendant une année environ. Il s'y était formé successivement plusieurs dépôts, puis la liqueur s'était éclaircie d'une manière complète. On évapora lentement cette liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et l'on vit se déposer des cristaux de sorbine colorés en brun par des matières étrangères. Ces cristaux, traités par le noir animal et soumis à une nouvelle cristallisation, devinrent parfaitement incolores.

ACIDE SORBINIQUE. $C^{32}H^{18}O^{15}$.

C^{32}	2400,00	58,18
H^{18}	225,00	5,45
O^{15}	1500,00	36,37
	4125,00	100,00

Lorsqu'on maintient pendant un certain temps de la sorbine à une température de 150° à 180°, il se dégage de l'eau légèrement acide et l'on obtient un résidu amorphe composé en majeure partie d'acide sorbinique. On dissout ce résidu dans la potasse caustique, puis on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur. L'acide sorbinique pur se précipite alors à l'état de flocons d'un rouge foncé. On lave ces flocons avec de l'eau distillée, puis on les dessèche dans une étuve à une température de 120°.

L'acide sorbinique est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans les

acides dilués, et très soluble dans les alcalis avec lesquels il forme des sorbinates de couleur sépia.

Les sorbinates de baryte, de chaux, d'alumine, de fer, d'étain, d'or et de platine sont amorphes et de couleur jaune. Le sorbinate de cuivre est d'un vert jaunâtre. (Pelouze.)

QUERCITE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

C^{12}	900,00	43,90
H^{12}	150,00	7,31
O^{10}	1000,00	48,79
	2050,00	100,00

Propriétés.

Cette substance forme des prismes transparents, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu.

La quercite fond à 215° et se sublime en partie à cette température. Elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Quand on la traite par de l'acide azotique bouillant, elle se transforme en acide oxalique. Elle se dissout sans se colorer dans l'acide sulfurique, et produit un acide double dont le sel de chaux est incristallisable. Si on la triture dans un mortier avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, elle se convertit en une substance détonante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, que l'on a nommée *quercite nitrique*.

La dissolution aqueuse de la quercite ne se colore pas lorsqu'on la chauffe avec des alcalis; elle dissout à peine la chaux et produit dans l'eau de baryte un précipité gommeux qui a la composition suivante : $BaO,C^{12}H^{12}O^{10},2HO$.

La quercite ne réduit pas sensiblement le tartrate de cuivre et de potasse (*réactif de Frommherz*).

Extraction.

Pour obtenir la quercite, on épuise par de l'eau froide des glands de chêne concassés ; la liqueur, abandonnée au repos, s'éclaircit en déposant de l'amidon. On la fait alors bouillir avec de la chaux pour précipiter le tannin et une matière azotée qui s'y trouvent contenus. On filtre, puis on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de quelque temps, il se forme dans la masse de petits cristaux grenus de quercite, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. (M. Braconnot.)

DULCOSE. $C^{12}H^{14}O^{12}$.

C^{12}	900,00	39,56
H^{14}	175,00	7,69
O^{12}	1200,00	52,75
	2275,00	100,00

Propriétés.

Le dulcose se présente en prismes brillants, incolores et inodores ; sa saveur est sucrée. Il fond à 180° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; si on le chauffe davantage, il se décompose sans laisser de résidu ; il est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout le dulcose et forme une combinaison de même nature que l'acide sulfomannitique.

Lorsqu'on traite le dulcose par l'acide azotique, on obtient de l'acide mucique.

La potasse, en dissolution concentrée, convertit à chaud le dulcose en une matière amorphe et incolore.

La baryte se combine avec le dulcose, et forme un composé qui a pour formule : $(BaO)^2,C^{12}H^{14}O^{12},14HO$.

La dissolution aqueuse de dulcose n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, et ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Si on la soumet pendant longtemps à l'action du chlore, elle donne un acide particulier, formant un sel neutre avec la baryte.

Le dulcose ne produit aucun précipité dans les dissolutions d'acétate et de sous-acétate de plomb. Il ne réduit ni l'azotate d'argent, ni le chlorure d'or.

Extraction.

La plante dont on retire le dulcose est encore inconnue. Elle a été rapportée de Madagascar en rognons de diverses formes, cristallisés intérieurement et recouverts de terre.

Pour en extraire le dulcose, on la traite par de l'eau bouillante ; la liqueur, filtrée, dépose en se refroidissant de beaux cristaux de dulcose.

(M. Laurent.)

PHYCITE. $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Propriétés.

La phycite cristallise en prismes rectangulaires, qui sont souvent tronqués sur les angles de la base de manière à représenter des octaèdres. Ces cristaux sont transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; leur densité est égale à 1,6 ; ils ont une saveur fraîche et sucrée ; ils fondent

à 112°, et se volatilisent à 160° en répandant une odeur de farine torréfiée.

L'acide azotique bouillant transforme la phycite en acide oxalique.

L'acide sulfurique la dissout aisément à froid, et produit un acide double.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte et la chaux attaquent à peine la phycite, et ne paraissent pas se combiner avec elle.

La dissolution aqueuse de la phycite n'agit pas sur la lumière polarisée. Elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière, et précipite le sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque.

Extraction.

La phycite s'obtient de la manière suivante : on fait digérer pendant quelques heures du *Protococcus vulgaris* dans de l'eau bouillante ; la liqueur est filtrée, puis évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. On y ajoute ensuite de l'alcool à 95°, afin de précipiter les matières gommeuses, et, après avoir décanté la partie claire du liquide, on l'abandonne à l'évaporation spontanée. La phycite cristallise au bout de quelque temps.

(M. Lamy.)

SUCRE D'EUCALYPTUS. $C^{12}H^{12}O^{12},2HO$.

Ce sucre, découvert par M. Johnston, cristallise en aiguilles ou en prismes radiés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout dans l'alcool bouillant. Lorsqu'on le chauffe brusquement à 100°, il fond et perd 11,23 pour 100 d'eau ; mais si on le porte lentement à une température de 82°, il dégage sans fondre 15,88 pour 100 d'eau, et prend la composition suivante : $C^{24}H^{21}O^{21}$. Ainsi desséché, le sucre d'*Eucalyptus* attire l'humidité de l'air et cristallise spontanément.

Le sucre d'Eucalyptus forme avec la baryte un composé de couleur brune, et produit un précipité blanc dans les dissolutions d'acétate de plomb ammoniacal. (M. Johnston.)

On a extrait, dans ces derniers temps, de la chair musculaire, une substance nouvelle, l'*inosite*, $C^{12}H^{14}O^{14}$, dont la composition est la même que celle du glucose, et qui présente la plus grande analogie avec les corps que nous venons d'étudier.

L'inosite sera examinée dans la chimie animale.

FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommes, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une nouvelle modification et produire l'acide volatil qui existe dans le

beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique* (Gélis et Pelouze).

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; elle peut être représentée par la formule suivante :



$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + H^4.$$

Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon, qui peut rester ouvert, 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8° à 10° au pèse-sirop de Baumé ; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé ; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogrammes de sucre ; 3° une quantité de caséum ou de gluten représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans la dissolution. Le caséum peut être employé sous la forme de fromage de Brie, de Marolles, de Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit l'acide butyrique. Une fermentation exige six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces de lactate et d'acétate. On délaie 1 kilogramme de ce mélange dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau ; on y ajoute 3 à 400 grammes d'acide chlorhydrique : la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ 1 kilogramme d'un liquide, qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface ; on enlève ce liquide avec une pipette ; on le distille de nouveau : les premières parties distillées sont très aqueuses, mais lorsque la température est arrivée à 164°, le liquide qui passe est de l'acide butyrique presque pur, qu'on achève de rectifier par une dernière distillation (Gélis et Pelouze).

Nous venons de donner les caractères de la fermentation butyrique, mais nous n'examinerons les propriétés de l'acide butyrique qu'en parlant des corps gras et des produits de la saponification du beurre.

FIN DU TOME QUATRIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME QUATRIÈME.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ACIDES QUI SE TROUVENT DANS LES VÉGÉTAUX

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

